Material recopilado y elaborado por Roberto Palmer Navarro y puesto a disposición del alumnado del IES La Hoya de Buñol. Gracias a la colaboración de todo el alumnado y del profesorado de la asignatura, cada año se renueva y actualiza. Esta obra está bajo una licencia Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.5 Spain de Creative Commons. Para ver una copia de esta licencia, visite http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/ o envíe una carta a Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California 94105, USA.

Índice general

Capítulo 1

Estequiometría

1.1. Leyes ponderales de las combinaciones químicas

El 1 de noviembre de 1772 es considerado como la fecha del nacimiento de la química moderna cuando Lavoisier (1740-1794) envía a la Academia Real de Ciencias de París una comunicación en la que se demuestra que toda combustión de una sustancia en el aire produce una combinación con el oxígeno. El mismo Lavoisier formuló la ley de conservación de la masa: durante un cambio químico no se producen variaciones (observables) de masa.

La teoría atómica de Dalton se basa en las leyes ponderales (relativas a la masa) de las combinaciones químicas: la de proporciones definidas, la de proporciones múltiples y la de proporciones equivalentes. Dicha teoría establece que cada elemento se compone de un número dado de partículas (átomos) iguales, indivisibles e inmutables, cuya masa es característica para el elemento dado; los compuestos están formados por un número fijo de átomos de cada uno de los elementos constituyentes.

Ley de proporciones definidas, enunciada por Proust en 1801: en un compuesto dado, los elementos constituyente se combinan siempre en las mismas proporciones, independientemente del origen y del modo de preparación del compuesto. Por ejemplo el dióxido de carbono siempre se forma a partir de un 27,27 % de carbono y un 72,72 % de oxígeno en masa, es decir que 2,66 g de oxígeno se combinan con 1 g de carbono en esta combinación.

Ley de proporciones múltiples, enunciada por el mismo Dalton en 1804: cuando dos elementos forman más de una combinación, los diferentes pesos de uno de ellos que se combina con el mismo peso del otro, están en una razón de números enteros y pequeños. El carbono forma dos combinaciones con el oxígeno, una de ellas es la comentada anteriormente y la otra combinación tiene la siguiente proporción en masa 42,85 % de carbono y 57,14 % es decir 1,33g de oxígeno frente a 1 g de carbono, donde se aprecia que la razón de oxígeno frente a la misma cantidad de carbono en ambas combinaciones es de 2:1.

combinación A carbono-oxigeno	27,27	72,72
	1	2,66
combinación B carbono-oxígeno	42,85	57,14
	1	1,33

Ley de proporciones equivalentes, enunciada por Richter: los pesos de los elementos que reaccionan con un peso fijo de un tercer elemento, reaccionan entre si según una relación de números enteros de dichos pesos. El cloro reacciona con el hidrógeno en la proporción 97,26 % frente a un 2,74 % de hidrógeno mientras que el carbono lo hace con 75 % frente al 25 % de hidrógeno, al dividir cada pareja de valores se obtiene 35,5 g de cloro combinado con 1 g de hidrógeno y 3 g de carbono con cada 1 g de hidrógeno, se sabe que la combinación entre cloro y carbono cumple la proporción en masa de 92,2 % de cloro frente a 7,8 % de carbono es decir en 11,82 g de cloro por 1 g de carbono que si se multiplican por 3 se obtienen sus pesos en las combinaciones respectivas con el hidrógeno.

	H	Cl	C
combinación cloro-hidrógeno	1	35,5	
combinación carbono-hidrógeno	1		3
combinación cloro-carbono		11,82	1
razón		x3	x3

1.2. Masas atómicas y fórmulas empíricas

En el siglo XIX era prácticamente imposible medir directamente la masa atómica absoluta de los átomos, a pesar de que era la característica que los definía, pero eso no fue obstáculo para que al tomar la masa atómica del hidrógeno como unidad el mismo Dalton obtuviera la masa atómica relativa de unos veinte elementos. Para ello se basaban en las leyes de las combinaciones de las que suponían una relación atómica que muchas veces era incorrecta, pero también ocurría al contrario a partir de masa atómicas aceptadas se obtenían fórmulas empíricas.

Entonces se plantea la necesidad de conocer con certeza o bien la masa atómica o bien la fórmula empírica de la combinación.

La ley de Dulong y Petit que la cumplen algunos metales de forma que el producto de su capacidad calorífica específica y de su masa atómica relativa es aproximadamente igual a 6 cal/g^{o}C permitió conocer de forma fiable algunas masas atómicas. Por ejemplo el hierro tiene un capacidad calorífica específica de 0,1078 cal/g^{o}C, si cumple la ley de Dulong y Petit debe multiplicarse ese valor por 55,66 para obtener 6 cal/g^{o}C, que coincide de forma muy aproximada con la masa atómica del hierro que es 55,85.

El principio de Avogadro afirma que en volúmenes iguales de gases diferentes existe el mismo número de partículas bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, permitió conocer la fórmula empírica de algunas sustancias gaseosas.

Esta hipótesis fue emitida para explicar la ley de volúmenes de los gases reaccionantes establecida por Gay-Lussac en 1809: cuando dos gases se combinan, existe una relación simple entre sus volumen medido en las mismas condiciones

de presión y temperatura, que la cumplen también los volúmenes de los gases obtenidos. El nitrógeno reacciona con el hidrógeno y forma amoníaco, las tres sustancias son gases que bajo la misma presión y temperatura cumplen con la ley de volúmenes ya que reacciona 1 volumen de nitrógeno con tres volúmenes de hidrógeno y se obtienen 2 volúmenes de amoníaco; según la hipótesis de Avogadro hay el doble de partículas de amoníaco y el triple de partículas de hidrógeno respecto a las de nitrógeno, que resumiendo podría decirse que cada partícula de nitrógeno ha reaccionado con tres de hidrógeno y se han obtenido dos partículas de amoníaco, esto sólo es posible si las partículas de nitrógeno y de hidrógeno están formadas por dos átomos de cada elemento siendo la partícula de amoníaco el resultado de la unión de 1 átomo de nitrógeno con tres átomos de hidrógeno, siendo la fórmula empírica NH_3.

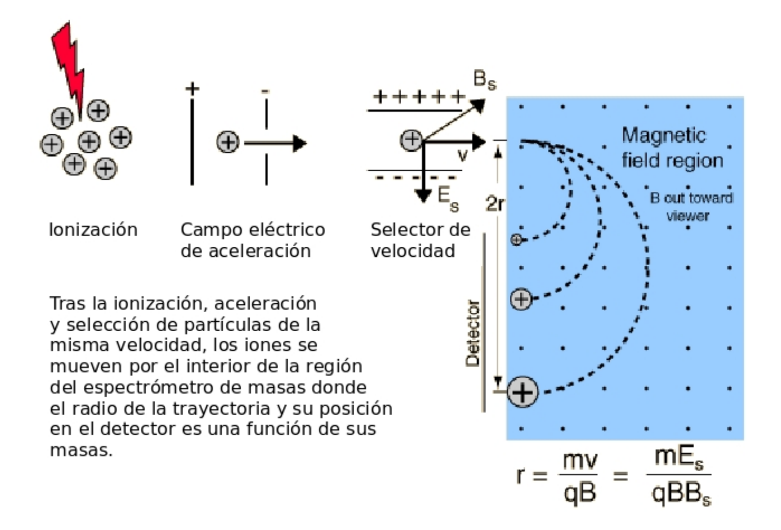


Figura 1.1: Espectrómetro de masas

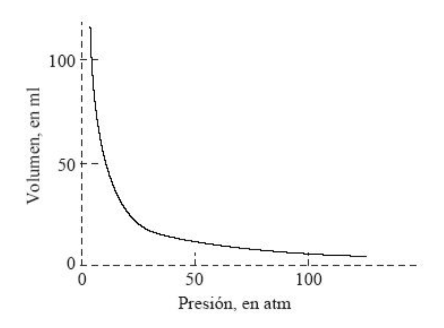
En la actualidad se obtienen las masas atómicas absolutas directamente mediante el espectrómetro de masas que consiste en un aparato en cuyo interior se ionizan las moléculas mediante el bombardeo con electrones que se aceleran en un campo eléctrico para que atraviesen un campo magnético que curvará su trayectoria, las más pesadas son menos desviadas que las menos pesadas.

1.2.1. Los gases

Las tres leyes obtenidas experimentalmente y que cumplen todos los gases, especialmente en condiciones de altas temperaturas y baja presión son la ley de Boyle donde $pV = k_1$ a temperatura constante, la ley de Charles donde $V/T = k_2$ a presión constante y la ley de Gay-Lussac donde $p/T = K_3$ a volumen constante.

De ellas se deriva la ecuación de los gases ideales en las que hay que incluir el número de partículas del gas N:

$$pV = NkT \tag{1.1}$$



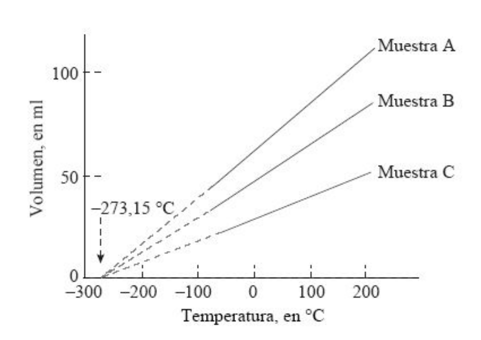


Figura 1.2: Leyes de Boyle y de Charles; debe observarse que cuando se extrapolan las gráficas de tres muestras gaseosas diferentes A, B y C, las tres rectas cortan el eje de temperaturas a -273°C, punto 0 de la escala termodinámica o absoluta de temperatura.

que responde a las hipótesis de la teoría cinético corpuscular de los gases: el tamaño de las partículas es sensiblemente inferior a la distancia entre ellas, las partículas siempre están en movimiento, sus choques son elásticos, y la energía cinética media es proporcional a la temperatura absoluta. Unas hipótesis que explican el comportamiento de la presión de una mezcla de gases, recogido en la ley de las presiones parciales enunciada por Dalton: la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes individuales de la mezcla gaseosa.

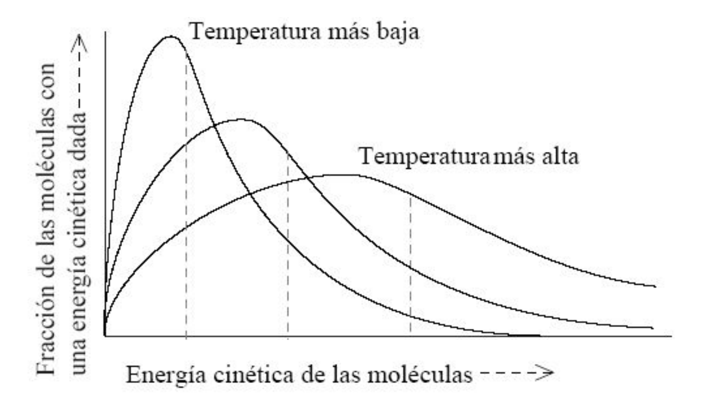


Figura 1.3: Distribución de las energías cinéticas de las moléculas de un gas, según la teoría cinético-molecular. Las energías cinéticas promedio se indican mediante trazos. A medida que aumenta la temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas aumenta; no obstante, a cualquier temperatura, una porción de las moléculas puede tener velocidades muy altas.

El número de partículas de un gas es igual al cociente entre la masa del gas y la masa de una sola partícula expresadas en gramos, lógicamente se obtiene un número enorme que puede simplificarse al introducir una magnitud macroscópica llamada mol que es la cantidad de sustancia (n) que contiene una masa igual a su masa atómica o molecular expresada en gramos, por ejemplo 1 g de hidrógeno equivale a 1 mol de átomos de hidrógeno, 18 g de agua equivalen

a 1 mol de moléculas de agua. Si la masa no coincide con la masa atómica o molecular, para obtener el número de moles se aplica la siguiente expresión, donde m representa la masa expresada en gramos y M la masa atómica o molecular de la sustancia en cuestión:

$$n = \frac{m}{M} \qquad (1.2)$$

Resulta entonces que un mol de gases diferentes contienen el mismo número de partículas designado por N_A en honor a Avogadro, dicho de otra forma para obtener 1 g de átomos de hidrógeno deben reunirse un N_A de átomos de hidrógeno, lo mismo ocurre para el agua ya que un N_A de moléculas de agua darían lugar a 18 g de agua. Y si el número de moles es diferente a la unidad el número de partículas que contiene viene dado por $N = n \cdot N_A$ que se sustituye en la expresión (1.2.1) y se obtiene $pV = nN_AkT$; experimentalmente se obtiene que para 1 mol de un gas donde la presión se mide en atmósferas, el volumen en litros y la temperatura en kelvin, el producto $N_A \cdot k$ vale 0,082057, que recibe el nombre de la constante de los gases ideales, designada por R. La búsqueda del valor del número de Avogadro comienza con un cálculo aproximado obtenido por Loschmidt en 1865, y seguida por otros científicos como Lord Rayleigh en 1899 o Einstein en 1901, siendo en la actualidad el valor aceptado siguiente:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \ mol^{-1}$$

siendo k la constante de Boltzman cuyo valor es $1,3805 \cdot 10^{-23}$ unidades internacionales. De forma que la ecuación de los gases se escribe de nuevo así:

$$pV = nRT \qquad (1.3)$$

Ejemplo 1 *Calcula el volumen que ocupa un mol de cualquier gas en condiciones normales, 0º C y 1 atm.*

Se sustituyen las letras por sus valores en la ecuación de los gases (1.3):

$$1V = 1 \cdot 0,082057 \cdot 273$$

obteniéndose 22,4 litros aproximadamente.

Actualmente las masas atómicas de los elementos relativas se refieren a la doceava parte de la masa del átomo de carbono 12, ^{12}C, definiéndose una nueva magnitud la unidad de masa atómica, llamada también constante de masa atómica:

$$\frac{m(^{12}C)}{12} = 1u = 1,66 \cdot 10^{-24}g$$

La masa atómica absoluta del isótopo de carbono 12 es:

$$m(^{12}C) = 12u = 12u(1,66 \cdot 10^{-24}g/u) = 1,993 \cdot 10^{-23}g$$

siendo el número de átomos de carbono necesarios para tener 12 g de carbono la solución de la siguiente expresión:

$$N = \frac{12g}{1,993 \cdot 10^{-23}g} = 6,022 \cdot 10^{23}$$

que coincide con el número de Avogadro. Por definición ese número de partículas o unidades de entidades recibe el nombre cantidad de sustancia, cuya unidad es el mol. Un mol de cualquier sustancia es la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de unidades elementales que 12 g de carbono.

Por conveniencia se utiliza el término entidad elemental para referirse tanto a una partícula (átomo, molécula, ión, etc) como a una unidad fórmula que se refiere a un grupo de partículas coincidentes con una fórmula. La masa de un entidad elemental puede expresarse de cualquiera de las siguientes formas tomando como ejemplo el átomo de oxígeno:

masa atómica relativa	$M_r(O) = 16$	$M_r(O) = 16\frac{m(C)}{12}$
masa atómica	$M(O) = 16u$	
masa molar	$M(O) = 16g/mol$	

El estudio de los gases permitió conocer la masa de las partículas del mismo, si es un gas monoatómico se obtiene su masa atómica y si es una gas cuyas partículas son la combinación de varios átomos se obtiene la masa molecular. Esto es posible al aplicar la ecuación de los gases (1.3) ya que en el laboratorio es fácil medir la masa de una muestra de gas, encerrarlo en un recipiente de una capacidad determinada o volumen bajo una presión conocida y a una temperatura controlada.

Ejemplo 2 *Calcula la masa molecular de una muestra de gas metano si a la presión atmosférica y a la temperatura de 25°C una muestra de 5 g ocupa un volumen de 7,636 litros.*

En la ecuación de los gases se sustituye n por el cociente m/M, donde m representa los 5 g del gas y M la masa molar:

$$1 \cdot 7,636 = \frac{5}{M} 0,082 \cdot 298$$

al despejar M se obtiene 16 g/mol, que indica que la masa molecular relativa del metano es 16.

1.2.2. Obtención de fórmulas empíricas conocidas las masas atómicas

Una vez que se conoce la proporción en masa de cada uno de los elementos que forman una combinación así como las masas atómicas relativas de los mismos puede obtenerse la fórmula empírica de dicho compuesto. La proporción en masa de cada elemento suele expresarse mediante un porcentaje que es equivalente a su masa por cada cien gramos del compuesto, por ejemplo el nitrógeno representa el 82,35 % en masa en el amoníaco que es equivalente a decir que en por cada 100 g de amoníaco hay 82,35 g de nitrógeno.

El procedimiento para la obtención de una fórmula empírica conocida la proporción en masa y las masas atómicas de cada uno de los elementos es el siguiente:

1. se divide la masa en gramos por la masa atómica relativa de cada elemento, así se obtiene el número de moles de cada elemento en la combinación,

2. el número de moles multiplicado por N_A da el número de átomos de cada elemento en la combinación por cada 100 g,

3. se dividen por el menor y los cocientes representan la proporción atómica

Ejemplo 3 *En el amoníaco la proporción en masa del nitrógeno es 82,35 % y la del hidrógeno de 17,65 %, ¿cual es la fórmula empírica de esta combinación sabiendo que la masa atómica relativa del nitrógeno es 14?*

La información dada es equivalente a decir que en 100 g de amoníaco hay 82,35 g de nitrógeno y 17,65 g de hidrógeno, con los que se obtiene el número de moles de cada elemento presentes en 100 g de amoníaco:

$$n_N = \frac{82,35}{14} = 5,88 \; n_H = \frac{17,65}{1} = 17,65$$

siendo entonces el número de átomos de nitrógeno e hidrógeno:

$$n_N = 5,88 \cdot N_A \; n_H = 17,65 \cdot N_A$$

dos operaciones que no hace falta realizar porque se aprecia que hay menos átomos de nitrógeno que hidrógeno, dividimos por el número más pequeño:

$$\frac{5,88 \cdot N_A}{5,88 \cdot N_A} = 1 \; \frac{17,65 \cdot N_A}{5,88 \cdot N_A} \approx 3$$

la proporción atómica es 1 átomo de nitrógeno por cada 3 átomos de hidrógeno, representado por la fórmula empírica NH_3.

En el caso de que se conozca por algún procedimiento experimental la masa molecular de una sustancia y la fórmula empírica, puede conocerse su fórmula molecular ya que se cumple que la masa molecular es siempre un múltiplo entero de la masa formular (masa de la fórmula empírica).

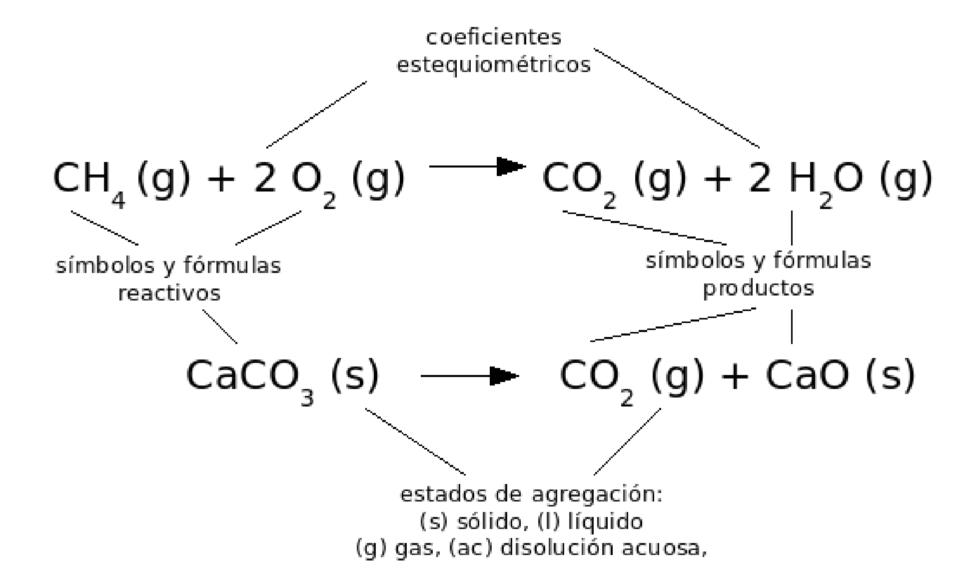
Ejemplo 4 *Encuentra la fórmula molecular de un hidrocarburo cuya fórmula empírica es CH_3 y su masa molecular es 30.*

Como la masa molecular siempre es un múltiplo entero de la masa formular, y en este caso la primera tiene un valor de 30 y la segunda de 15, se deduce que la molécula es C_2H_6.

1.3. Cálculos estequiométricos

La estequiometría se encarga de las relaciones cuantitativas de las reacciones químicas, describe los cálculos de masas atómicas y moleculares, la determinación de las fórmulas empíricas de compuestos y las relaciones de masa entre reactivos y productos de una reacción química.

Las reacciones químicas son descritas mediante ecuaciones químicas, por lo tanto una ecuación química describe el significado de una reacción tanto cualitativo como cuantitativo, no sólo expresa qué sustancias intervienen en el proceso sino que informa de las masas involucradas (y volúmenes en el caso de gases), sin embargo no ofrecen ninguna pista sobre la evolución o mecanismo de la misma.



Para poder realizar cálculos estequiométricos la ecuación química debe estar ajustada, es decir que a ambos lados de la flecha haya el mismo número de átomos de cada elemento y para ello se eligen los coeficientes estequiométricos con la condición de no variar las fórmulas de las sustancias que intervienen. Los coeficientes estequiométricos de una ecuación química ajustada representan el número de moles presentes en la reacción.

Ejemplo 5 *Ajusta la reacción entre los gases metano* CH_4 *y oxígeno* O_2 *que cuando se da la combustión se obtiene los gases dióxido de carbono* CO_2 *y agua* H_2O

Se escribe la ecuación química sin ajustar:

$$CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

para su ajuste se empieza por colocar un 2 al agua y así se tienen los cuatro átomos de hidrógeno, de esta forma hay también cuatro átomos de oxígeno en los productos por ello se coloca un 2 al oxígeno, y como el carbono tiene un átomo tanto en los reactivos como en los productos la ecuación ajustada es:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Ejemplo 6 *Calcula la masa de agua que se obtiene de la combustión de 100 g de metano descrita en el ejemplo anterior.*

Tras la consulta de la tabla periódica se obtienen los siguientes masas molares del metano y del agua:

$$M(CH_4) = 12 + 4 \cdot 1 = 16\ g/mol\ M(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18\ g/mol$$

La ecuación ya ajustada informa que por cada mol de metano se obtienen 2 moles de agua, que por cada 16 g de metano se obtienen 36 g de agua, por lo tanto con 100 g de metano se obtendrán x g de agua:

$$\frac{16}{36} = \frac{100}{x}$$

de donde se obtiene que la masa de agua es 225 g.

1.3.1. Pureza de un reactivo, rendimiento de una reacción y reactivo limitante

La obtención de productos en una reacción puede verse afectada por la pureza de los reactivos y por el rendimiento de la misma; las sustancias naturales o preparadas como reactivos contienen impurezas que no intervienen en la reacción, se clasifican según su grado de pureza como reactivos de pureza comercial, químicamente puros y de análisis; las condiciones que rodean una reacción ponen límite a la formación de productos aunque hayan reactivos en cantidad suficiente para continuar con la reacción, condiciones que influyen en el rendimiento. En algunas ocasiones la reacción se detiene porque uno de los reactivos se ha consumido totalmente, reactivo que recibe el nombre de limitante, que sucede cuando se mezclen cantidades arbitrarias de masas de reactivos.

Ejemplo 7 *Calcula las masas de $NaNO_2$ y de las impurezas presentes en 58,3 g de un nitrito de sodio del 99,4 % de pureza.*

El 99,4 % de la masa del nitrito es $NaNO_2$ y el 0,6 % impurezas, por lo tanto al multiplicar la pureza por la masa se obtiene la masa de $NaNO_2$ que resulta ser de 57,95 g mientras que las impurezas son el resto, 0,35 g.

Ejemplo 8 *Calcula la masa de amoníaco NH_3 que puede obtenerse a partir de 77,3 g de N_2 y 14,2 g de H_2.*

En esta reacción se han mezclado cantidades arbitrarias de sustancias como reactivos y es posible que una de ellas se consuma antes que la otra convirtiéndose en el reactivo limitante, para saber si el limitante es el nitrógeno o el hidrógeno se procede a convertir a moles las masas de los reactivos:

$$n(N_2) = \frac{77,3}{28} = 2,76\ mol\ n(H_2) = \frac{14,2}{2} = 7,1\ mol$$

se escribe la ecuación que representa esta reacción y se ajusta:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

que informa que reaccionan 1 mol de nitrógeno con 3 moles de hidrógeno y en este caso se tienen inicialmente 2,76 moles de nitrógeno que deberían reaccionar con el triple, es decir con 8,28 g de hidrógeno, pero como solamente hay 7,1 mol de hidrógeno se convierte en el reactivo limitante. Por lo tanto esto permite afirmar que se consumirá todo el hidrógeno y que sobrará nitrógeno, por lo que la cantidad de amoníaco obtenido se calculará a partir de la cantidad del reactivo limitante. Por cada 3 moles de hidrógeno se obtienen 2 moles de amoníaco, es decir por cada 6 g de hidrógeno se obtienen 34 g de amoníaco, en este caso por cada 14,2 g de hidrógeno se obtienen x g de amoníaco:

$$\frac{6}{34} = \frac{14,2}{x}$$

siendo la masa obtenida 80,47 g de amoníaco.

1.3.2. Disoluciones

Una disolución es una mezcla homogénea a nivel molecular, donde el soluto (sólido, líquido o gas que se disuelve) se dispersa en forma de pequeñas partículas en el disolvente (generalmente un líquido).

Existen disoluciones gaseosas, líquidas y sólidas. Entre las gaseosas destacan las mezclas de gases es decir la disolución de un gas en otro, entre las sólidas destacan las aleaciones metálicas, la disolución de un sólido en otro sólido; y las líquidas son igualmente de importantes la disolución de gases en líquidos como el ácido clorhídrico, la disolución de líquidos en líquidos como el alcohol en agua o la gasolina, la disolución de sólidos en líquidos como sal en agua.

Las formas de expresar una concentración son muy variadas, pero existe una aconsejable que es la concentración molar c_M o molaridad porque relaciona la cantidad de sustancia química del soluto con el volumen de la disolución, cuya unidad es mol/l que se abrevia por M; por ejemplo una disolución 0,5 M de amoníaco en agua indica que hay 0,5 moles de amoníaco por litro de disolución.

$$c_M = \frac{n}{V}$$

Ejemplo 9 *Se prepara una disolución con 127 g de alcohol etílico* C_2H_5OH *en agua suficiente para obtener 1,35 litros de disolución. Determina la molaridad de esta disolución.*

La masa molar del alcohol etílico es de 46 g/mol que permite conocer el número de moles que contiene:

$$n = \frac{127}{46} = 2,76 \; mol$$

de donde la molaridad de la disolución es:

$$c_M = \frac{2,76}{1,35} = 2,04 \; mol/l$$

es decir se obtiene una disolución 2,04 M en alcohol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 **H** 1.0079																	2 **He** 4.0026
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122											5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.007	8 **O** 15.999	9 **F** 18.998	10 **Ne** 20.180
11 **Na** 22.990	12 **Mg** 24.305											13 **Al** 26.982	14 **Si** 28.086	15 **P** 30.974	16 **S** 32.065	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
19 **K** 39.098	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.956	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.942	24 **Cr** 51.996	25 **Mn** 54.938	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933	28 **Ni** 58.693	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.409	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.64	33 **As** 74.922	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798
37 **Rb** 85.468	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.906	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.906	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.91	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.87	48 **Cd** 112.41	49 **In** 114.82	50 **Sn** 118.71	51 **Sb** 121.76	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90	54 **Xe** 131.29
55 **Cs** 132.91	56 **Ba** 137.33	57-71 *	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.95	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.21	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.22	78 **Pt** 195.08	79 **Au** 196.97	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.38	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89-103 #	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (266)	107 **Bh** (264)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (268)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (272)	112 **Uub** (285)	113 **Uut** (284)	114 **Uuq** (289)	115 **Uup** (288)	116 **Uuh** (291)		118 **Uuo** (294)

* Lanthanide series	57 **La** 138.91	58 **Ce** 140.12	59 **Pr** 140.91	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.96	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.93	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93	68 **Er** 167.26	69 **Tm** 168.93	70 **Yb** 173.04	71 **Lu** 174.97
# Actinide series	89 **Ac** (227)	90 **Th** 232.04	91 **Pa** 231.04	92 **U** 238.03	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Figura 1.4: Tabla periódica de los elementos (http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/table.html): Esta versión de la tabla periódica se basa en las recomendaciones de la Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry y publicadas en IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990. Las masas atómica están acotadas a cinco cifras significativas. Para valores más precisos véase la tabla de valores recomendados de 2001 (ver Pure Appl. Chem., 2003, 75, 1107-1122). Los nombres de los elementos 104-109 fueron aceptados en 1997 (ver Pure Appl. Chem., 1997, 69, 2471-2473). Para elementos con núcleos inestables la masa del isótopo de mayor vida media ha sido acotado entre corchetes. Sin embargo tres de dichos elementos (Th, Pa, and U) tienen una composición isotópica terrestre característica, y para ellos se ha tabulado sus pesos atómicos. Los nombres de los elementos 112 a 114 son provisionales y se basan en las recomendaciones de 1978 (ver Pure Appl. Chem., 1979, 51, 381-384). El símbolo aprobado para el elemento 110 (ver Pure Appl. Chem., 2003, 75, 1613-1615) y el nombre aprobado para el elemento 111 (ver Pure Appl. Chem., 2004, 76, 2101-2103) son incluidos. Versión World Wide Web preparada por G. P. Moss, Department of Chemistry, Queen Mary University of London, Mile End Road, London, E1 4NS, UK g.p.moss@qmul.ac.uk.

1.4. Ejercicios

Mol

1. Calcula la cantidad de sustancia que representan 294 g de ácido fosfórico H_3PO_4. ¿Cuántas moléculas hay del ácido? ¿y cuántos átomos hay de cada elemento. Consulta las masas atómicas de cada elemento en la tabla. (R: $1{,}807 \cdot 10^{24}$ moléculas del ácido, triple de hidrógeno, igual de fósforo y cuádruple de oxígeno)

2. Calcula el número de moles que hay en 44,5 g de Al_2O_3. Ídem de Fe. Consulta las masas atómicas de cada elemento en la tabla. (R: 0,436 y 0,797 mol)

3. Calcula el número de moles que hay en 2 g de $AgCl$: a) de unidades elementales $AgCl$, b) iones de Ag^+ y c) iones de Cl^-, consultando sus masas atómicas relativas en la tabla. (R: 0,014 mol)

4. Calcula la masa de un átomo de silicio sabiendo que su masa atómica relativa es 28,1. (R: $4,67 \cdot 10^{-23}$ g)

5. Calcula la masa molar de las siguientes sustancias tras consultar sus masas atómicas en la tabla: H_2O_2, H_2SO_4, $CaCO_3$ y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. (R: 98 g/mol, ...)

6. Calcula los moles de gas cloro Cl_2 que hay en 30 litros del gas medidos en condiciones normales. (R: 1,34 mol)

7. Calcula el volumen ocupa en condiciones normales 10 g de nitrógeno, sabiendo que la masa molar del gas nitrógeno 28 g/mol? (R: 8 L)

8. ¿Qué masa tienen 3 litros de dióxido de carbono medidos en condiciones normales, sabiendo que la masa molecular relativa es 44? (R: 5,89 g)

9. Calcula la masa molar del dióxido de azufre SO_2 si 2 litros del mismo pesan 5,72 g en condiciones normales. (R: 64 g/mol)

Gases

10. Una muestra de gas hidrógeno ejerce una presión de 0,98 atm cuando está confinada en una ampolla de 2,00 l de volumen. Una espita conecta la ampolla con otra de 5,00 l en la cual se ha hecho el vacío total. Cuando se abra la espita, ¿cuál será la presión en ambas ampollas? (R: 0,28 atm)

11. Un globo lleno de helio tiene un volumen de 1,60 l a una presión de 1,00 atm y a 25 °C. ¿Cuál será el volumen del globo si se enfría en nitrógeno líquido hasta -196°C (manteniendo constante la presión). (R: 0,41 L)

12. Una muestra de helio ocupa un volumen de 10,0 l a 25°C y 850 mmHg de presión. ¿Qué volumen ocupará en condiciones normales 1 atm y 0°C? 1 atm = 760 mm Hg. (R: 10,25 L)

13. Un matraz de 1,00 l en el que se había hecho el vacío se debe llenar de CO_2 gas a 300ºC y una presión de 500 mmHg. Para ello se introduce un pedazo de hielo seco $CO_2(s)$ en el matraz. ¿Qué masa de hielo seco se debería utilizar sabiendo que su masa molar es de 44 g/mol? (R: 0,6 g)

14. ¿Qué masa de cloruro de hidrógeno gas, HCl, se necesita para ejercer una presión de 0,240 atm en un recipiente de 250 ml a 37ºC sabiendo que su masa molar es 36,5 g/mol? (R: 0,086 g)

15. El volumen molar en c.n. de un gas ideal es de 22,4 l/mol. Calcular el volumen molar para una presión de 3,40 atm y -70ºC de temperatura. (R: 4,9 L/mol)

16. Una muestra de 0,20 g de un gas noble ejercía una presión de 0,48 atm en un recipiente de 0,26 l de volumen a 27ºC, ¿de cual de los siguientes gases se trata: helio, neón, argón, kriptón o xenón? (R: argón)

17. El oxígeno puede existir no sólo como moléculas diatómicas, O_2, sino también como ozono. ¿Cuál es la fórmula molecular del ozono si a la misma presión y temperatura tiene una densidad de 1,50 veces mayor a la del O_2? Masa atómica relativa del oxígeno 16. (R: O_3)

18. Una muestra de un gas tiene un volumen de 2,00 l y una masa de 2,57 g a 37ºC y 785 mmHg de presión. ¿cuál es la masa molar del gas? (R: 31,6 mol)

19. Un litro de gas O_2, otro de gas H_2 y otro de N_2, originalmente a 1,00 atm, se introdujeron en un recipiente de 2,00 l de capacidad en el que se había hecho el vacío. ¿Cuál es la presión resultante si no se modifica la temperatura? ¿Cuál es la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla? (R: 1,5 atm)

20. Una mezcla de 0,20 g de He y 0,20 g de H_2, está contenida en una vasija de 225 ml de volumen a 27ºC. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas? ¿Cuál es la presión total ejercida por la mezcla. (R: 5,47 atm ; 10,9 atm)

Fórmulas químicas

(Consulta las masas atómicas relativas en la tabla periódica)

21. Calcula la composición centesimal de cada una de las siguientes sustancias: cloruro de sodio $NaCl$, propano C_3H_8 y ácido sulfúrico H_2SO_4. (R: para el C_3H_8 81,82 % de carbono y 18,18 % de hidrógeno)

22. El sulfato amónico $(NH_4)_2SO_4$ se utiliza frecuentemente como fertilizante agrícola, ¿cuál es el porcentaje de nitrógeno en masa en este compuesto? ¿Qué cantidad de sulfato amónico se necesita para suministrar 10,0 g de nitrógeno? (R: 21,2 % ; 47,17 g)

23. ¿Cuál es la composición elemental, expresada en porcentajes en masa, de cada una de las siguientes especies: C_2H_6, $MgBr_2$, $NaOH$, C_2H_6O y $C_6H_5NO_2$.

24. Calcula el porcentaje de silicio que hay en el cuarzo SiO_2. ¿Qué cantidad de cuarzo contiene 34 g de silicio? (R: 46,67 % y 72,85 g)

25. ¿Cuál es el porcentaje en masa del azufre en el compuesto Sb_2S_3? ¿Qué cantidad de azufre hay en 28,4 g del compuesto? ¿Qué masa del compuesto contiene 64,4 g de azufre? (R: 8,0 g ; 227,8 g)

26. Calcula la composición centesimal del agua. ¿Cuánta agua puede obtenerse con 200 g de hidrógeno? (R: 11.11 % de hidrógeno y 88,88 % de oxigeno; 1800 g)

27. El sodio se obtiene de la sal común $NaCl$, ¿qué porcentaje representa el sodio en esta sal? ¿cuánto sodio se obtiene por cada kilogramo de sal? (R: 39,31 %; 393,1 g)

28. Si la composición centesimal de un determinado compuesto es 87,5 % de nitrógeno y 12,5 % de hidrógeno, determina la fórmula empírica. Si además se conoce que la masa relativa es 32, ¿cual es su fórmula molecular? (R: NH_2; N_2H_4)

29. Un compuesto contiene un 7,00 % de carbono y un 93,00 % de bromo, ¿cuál es su fórmula empírica? (R: CBr_2)

30. Un mineral de pirita tiene la siguiente composición centesimal 46,7 % de hierro y 53,3 % de azufre, ¿cual es su fórmula empírica? (R: FeS_2)

31. Un hidrocarburo cuya composición centesimal es 82,75 % de carbono y 17,25 % de hidrógeno y una masa molecular relativa de 58, ¿qué fórmulas empírica y molecular tiene este hidrocarburo? (R: C_2H_5; C_4H_{10})

32. El análisis de un compuesto dio 56,50 % de potasio, 8,69 % de carbono y 34,81 % de oxígeno, determina la fórmula empírica. (R: K_2CO_3)

33. Determina la fórmula empírica de un compuesto formado por 18 % de carbono, 2,3 % de hidrógeno y 80 % de cloro. Si su masa relativa es aproximadamente 133,5, determina su fórmula molecular. (R: $C_2H_3Cl_3$)

34. Cuando se queman completamente en oxígeno 0,210 g de un hidrocarburo (que sólo contiene carbono e hidrógeno) se recogen 0,660 g de dióxido de carbono. ¿cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? (R: CH_2)

35. Una muestra de un compuesto de carbono, hidrógeno y nitrógeno se quemó en oxígeno para dar 26,4 g de dióxido de carbono, 6,30 g de agua y 4,60 g de dióxido de nitrógeno. ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto? (R: C_6H_7N)

36. Al calentarse en aire una muestra de 2,862 g de un óxido de cobre rojo reaccionó para dar 3,182 g de óxido de cobre negro. Cuando se calentó en hidrógeno, el óxido de cobre negro reaccionó dejando un residuo de 2,542 g de cobre puro. ¿cuáles son las dos fórmulas empíricas de los dos óxidos? (R: Cu_2O ; CuO)

37. Una muestra de sulfato de litio hidratado contiene una cantidad desconocida de agua. Su composición puede expresarse por la fórmula $Li_2SO_4 \cdot x(H_2O)$, siendo x una incógnita. Al calentar 3,25 g del sulfato de litio hidratado se eliminó toda el agua y quedó un residuo de 2,80 g de sulfato de litio anhidro, Li_2SO_4. Calcular el valor de x en la fórmula. (R: 1)

38. El análisis de un compuesto reveló que contenía un 21,7 % de C, un 9,6 % de O y un 68,7 % de F. ¿cuál es su fórmula empírica y masa formular? (R: C_3OF_6)

39. La cafeína es un compuesto que contiene 49,5 % de C, un 5,2 % de H, un 28,8 % de N y un 16,6 % de O en masa. ¿Cuál es su fórmula empírica? (R: $C_4H_5N_2O$)

40. El análisis de la nicotina dio como resultado un contenido de 74,8 % de C, el 8,7 % de H y el 17,3 % de N en masa. La masa molar de la nicotina es de 162 g. ¿Cuál es su fórmula empírica y su fórmula molecular? (R: C_5H_7N ; $C_{10}H_{14}N_2$)

41. El análisis de un compuesto de azufre y flúor dio un contenido del 70,3 % en masa de flúor. ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? (R: SF_4)

42. La composición de un líquido volátil es, en masa, de un 62,04 % de carbono, un 27,55 % de oxígeno y un 10,41 % de hidrógeno. A 100°C y 1,0 atm, 440 ml del compuesto tenían una masa de 1,673 g. Calcular la masa molar del compuesto y su fórmula molecular. (R: 116,3 g/mol ; $C_6O_2H_{12}$)

Cálculos estequiométricos

43. Ajusta cada una de las siguientes ecuaciones: $S+O_2 \rightarrow SO_3$, $C_2H_2+O_2 \rightarrow CO+H_2O$, $Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \rightarrow NaOH+CaCO_3$, $Na_2SO_4+H_2 \rightarrow Na_2S+H_2O$, $Cu_2S+O_2 \rightarrow Cu_2O+SO_2$, $Cu_2O+Cu_2S \rightarrow Cu+SO_2$, $Cu+H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4+H_2O+SO_2$ y $B+SiO_2 \rightarrow Si+B_2O_3$.

44. Idem con las siguientes ecuaciones: $Na_2SO_4(s)+C(s) \rightarrow Na_2S(s)+CO_2(g)$, $Cl_2(ac)+H_2O(l) \rightarrow HCl(ac)+HClO(ac)$, $PCl_3(l)+H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(ac)+HCl(ac)$, $NO_2(g)+H_2O(l) \rightarrow HNO_3(ac)+NO(g)$ y $Mg_3N_2(s)+H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(s)+NH_3(g)$.

45. Calcula la cantidad de calcio que puede obtenerse de 10 g de fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$. (R: 3,887 g)

46. El yeso es sulfato de calcio doblemente hidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ que cuando se deshidrata se evapora el agua, ¿qué porcentaje del peso inicial representa la pérdida de peso por la deshidratación? (R: 21,17 %)

47. Se queman 50 g de carbono C para obtener dióxido de carbono CO_2, calcula a) la masa de oxígeno O_2 necesario y b) el volumen de CO_2, medido en condiciones normales que se produce. (R: 133 g; 93,3 L)

48. Calcula la masa necesaria de oxígeno para que reaccione exactamente con 200 g de amoníaco, según la reacción: $4NH_3(g)+5O_2(g) \rightarrow 4NO(g)+6H_2O(g)$. (R: 470,6 g)

49. Determina la masa de yoduro de potasio KI, yodato de potasio KIO_3 y ácido nítrico HNO_3 necesarios en la reacción $5KI + KIO_3 + 6HNO_3 \rightarrow 6KNO_3 + 3I_2 + 3H_2O$ para producir 90 g de yodo. (R: 98,03 g, 25,27 g y 44,64 g)

50. El amoniaco gas reacciona con cloruro de hidrógeno gas, para formar el cloruro amónico NH_4Cl, un sólido blanco. Escribe la ecuación ajustada para esta reacción y calcula la masa de cloruro de hidrógeno que reacciona con 0,20 g de amoniaco. (R: 0,43 g)

51. El ácido clorhídrico, una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno, reacciona con una disolución de hidróxido sódico, $NaOH$, para dar cloruro sódico y agua. Escribe la ecuación ajustada para esta reacción. ¿Qué masa de hidróxido sódico reacciona con 3,00 g de ácido? ¿Cuál es la masa de sal obtenida? (R: 3,29 g ; 4,81 g)

52. El ácido fosfórico H_3PO_4, se combina con hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$, para formar agua y fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$. Escribir la ecuación ajustada para esta reacción y calcular la masa de $Ca(OH)_2$ que reacciona con 30,00 g del ácido. ¿Qué masa de la sal se forma? (R: 33,98 g ; 47,45 g)

53. El tricloruro de fósforo es un líquido incoloro que se prepara haciendo pasar una corriente de cloro gas sobre fósforo y condensándolo en un recipiente seco enfriado. ¿Qué masa de fósforo se necesita para preparar 100 g de tricloruro de fósforo? (R: 22,54 g)

54. Escribir la ecuación ajustada correspondiente a la reacción del cloro gas con dióxido de silicio (sílice) y carbono, para dar tetracloruro de silicio y monóxido de carbono. ¿Qué masa de de tetracloruro puede obtenerse a partir de 150 g de sílice? (R: 425 g)

55. Una muestra de un óxido de bario de composición desconocida de 5,53 g de masa dio, cuando se calentó, 5,00 g de bario puro y 0,53 g de gas oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido de bario de composición desconocida? (R: BaO)

56. Cuando el dióxido de azufre reacciona con oxígeno y agua se forma el ácido sulfúrico. ¿Qué masa de oxígeno y qué masa de agua reaccionan con 0,32 g de SO2? ¿Qué masa de ácido se produce? (R: 0,08 g ; 0,09 g ; 0,49 g)

57. El tricloruro de fósforo reacciona con agua para formar ácido fosforoso y cloruro de hidrógeno $PCl_3(l) + 3H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(ac) + 3HCl(g)$. Calcula la cantidad de ácido que se formará a partir de 30 g de tricloruro y 15 g de agua. (R: 17,9 g)

58. Calcula la masa de cromo presente en 300 g de un mineral de cromo que contiene 67,0 % de cromita (cromato de hierro II) $FeCrO_4$ y 33 % de impurezas en masa. (R: 60,77 g)

59. El trimetilbenceno (mesitileno) C_9H_{12} se obtiene con bajo rendimiento a partir de la acetona C_3H_6O en presencia de ácido sulfúrico según la reacción $3C_3H_6O \rightarrow C_9H_{12} + 3H_2O$. Determina el rendimiento si se obtienen 13,4 g de mesitileno a partir de 143 g de acetona. (R: 13,6 %)

60. Un compuesto de fórmula AH y masa molar de 231 g/mol reacciona con otro de fórmula BOH de masa molar 125 g/mol, y se obtiene el compuesto AB. En una preparación de AB se obtienen 2,91 g de este producto a partir de 2,45 g de AH. Determina el rendimiento de la reacción. (R: 81,2 %)

61. Calcula la cantidad máxima que se puede formar de fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$ a partir de 7,4 g de hidróxido de calcio$Ca(OH)_2$ y 9,8 de ácido fosfórico H_3PO_4 según la reacción $3Ca(OH)_2+2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2+ 6H_2O$. (R: 10,3 g)

62. Se quema sulfuro de hidrógeno H_2S con oxígeno según la reacción $2H_2S(g)+ 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$. Determina el volumen (CN) necesario de oxígeno para quemar 40 litros de sulfuro de hidrógeno. Calcula el volumen (CN) obtenido de dióxido de azufre. (R: 60 L; 40 L)

63. Determina la masa de cloruro de aluminio formado y la masa de aluminio o de ácido clorhídrico que queda inalterada cuando se hacen reaccionar 2,70 g de aluminio con 4,00 g de ácido, sabiendo que en la reacción se obtiene también gas hidrógeno. (R: 1,7 g de Al inalterado)

64. Se tiene una disolución de concentración 0,693 mol/l en HCl y para una determinada reacción se necesitan 0,0525 mol de HCl, ¿qué volumen de disolución debe cogerse? (R: 0,0758 l)

65. Calcula la masa de etanol CH_3-CH_2OH hay en 250 ml de una disolución 0,10 M. (R: 1,15 g)

66. Calcula la molaridad de una disolución de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ que contiene 280 g del compuesto en 900 ml de disolución. (R: 0,986 M)

67. Se prepara un disolución añadiendo agua a 41,85 ml de C_2H_5OH hasta un volumen de 100 ml. Si se sabe que la densidad del alcohol etílico puro es 0,7851 g/ml ¿cual es la molaridad de la disolución? (R: 7,14 M)

68. Al evaporar 20 ml de una disolución de clorato de potasio $KClO_3$ se obtiene una residuo seco de sal de 1,45 g. Calcula la concentración molar de la disolución. (R: 0,6 M)

69. Una disolución de ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad de 1,836 g/ml y una riqueza del 98 %. Calcula la masa de ácido que hay en 100 ml de la disolución concentrada. (R: 180 g)

70. Determina la molaridad de una disolución de ácido nítrico HNO_3 preparada al diluir, hasta 500 ml, 32 ml de un ácido concentrado cuya densidad es 1,42 g/ml y una riqueza de 69,5 % en masa. (R: 1 M)

71. Calcula el volumen necesario de ácido clorhídrico HCl concentrado de 36 % en peso y una densidad de 1,18 g/ml para preparar 1 litro de disolución 2 M. (R: 171,6 ml)

72. Se mezclan 3,65 litros de $NaCl$ 0,105 M con 5,11 litros de $NaCl$ 0,162 M. Si se supone que los volúmenes son aditivos, es decir, que el volumen de la mezcla es 8,76 litros, ¿cual es la concentración molar de la disolución final? (R: 0,138 M)

1.5. PAU: Problemas

1. El ácido sulfúrico concentrado reacciona con yoduro de hidrógeno formándose yodo, sulfuro de hidrógeno y agua. En un recipiente adecuado se colocan 10 mL de ácido sulfúrico de densidad 1'72 g/mL y riqueza 92 % y 200 g de yoduro de hidrógeno.

   a) Escribe la reacción indicando el reactivo limitante.

   b) Calcula la masa de yodo que se obtendrá en la reacción.

   Datos: Masa molecular del ácido sulfúrico 98'00. $A_r(I) = 126'90$.

2. El estaño metálico (sólido)reacciona con el ácido nítrico formándose dióxido de estaño (sólido), dióxido de nitrógeno (gas) y agua (líquida). En un recipiente adecuado se colocan 5 g de estaño con ácido nítrico concentrado en exceso.

   a) escribe la ecuación ajustada de la reacción correspondiente.

   b) calcula el volumen de gas que se recogerá medido a 700 mmHg y 25°C.

   Datos: $A_r(H) = 1; A_r(N) = 14; A_r(O) = 16; A_r(Sn) = 118'7;$ 1atmósfera= $760mmHg$; constante de los gases ideales $R = 0'082 atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

3. Una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl), al 20 % en masa, posee una densidad de 1'056 $g \cdot cm^{-3}$. Calcular

   a) La molaridad.

   b) La fracción molar de soluto.

   Datos: Masa atómica: $H : 1; O : 16; Cl : 35'5$.

4. La pirita es un mineral cuyo componente mayoritario es el sulfuro de hierro (II). La tostación de la pirita (calentamiento a alta temperatura) da lugar a óxido de hierro (III) y dióxido de azufre, de acuerdo con la reacción (no ajustada):

   $$FeS(s) + O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + SO_2(g)$$

   Calcule:

   a) La pureza de una cierta muestra de pirita si la tostación de 5'765 g produce 4'357 g de Fe_2O_3.

   b) Finalmente el dióxido de azufre obtenido se utiliza en la síntesis del ácido sulfúrico de acuerdo a la reacción (no ajustada):

   $$SO_2(g) + O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

   Calcule el volumen de aire (20 % O_2 y 80 % de N_2) medido a 10°C y 810 mmHg necesario para producir una tonelada (1Tm) de H_2SO_4

   Datos: masas atómicas: $H : 1; C : 12; O : 16; S : 32; Fe : 55'8$, R= $0'082 atm.L/(mol.K)$

5. Un compuesto orgánico A contiene el 81'8 % de C y el 18'19 % de H. Cuando se introducen 6'58 gramos de dicho compuesto en un recipiente de 10 litros de volumen a 327 °C se alcanza una presión de 560 mmHg. Calcule:

   a) La fórmula empírica del compuesto A.

   b) La fórmula molecular del mismo compuesto.

   c) El nombre del compuesto.

   Datos: Masas atómicas: $H : 1; C : 12$. R= $0'082 atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

6. El análisis centesimal de cierto ácido orgánico dio el siguiente resultado: $C = 40'00\,\%$ $H = 6'66\,\%$ $O = 53'34\,\%$ Por otra parte, 20 gramos de este compuesto ocupan un volumen de 11 litros a la presión de 1 at y temperatura de 400 K.

   a) Determinar la fórmula empírica del ácido.

   b) Determinar su fórmula molecular.

   c) Nombrar el compuesto.

7. Un compuesto está formado por C,H,O y su masa molecular es 60 g/mol. Cuando se queman 30 g del compuesto en presencia de un exceso de oxígeno, se obtiene un número igual de moles de dióxido de carbono (CO_2) y de agua. si sabemos que el dióxido de carbono obtenido genera una presión de 2449 mm de Hg en un recipiente de 10 litros a 120°C de temperatura:

   a) Determinar la fórmula empírica del compuesto.

   b) Escribir la fórmula molecular y el nombre del compuesto.

   Datos: masas atómicas C:12; O:16; H:1. R=0'082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. $1atm = 760mmHg$.

8. Un compuesto A presenta la siguiente composición centesimal: C=85,7 %, H=14,3 %. De otra parte, sabemos que 1,66 gramos del compuesto A ocupan un volumen de 1 litro, a la temperatura de 27°C, siendo la presión de trabajo de 740 mmHg. Determinar a) su fórmula empírica, b) su fórmula molecular y c) si un mol de A reacciona con 1 mol de bromuro de hidrógeno, se forma el compuesto B; formula y nombra los compuestos A y B.

   Datos: Masas atómicas: H:1; C:12. R=0,082 atm L $mol^{-1}K^{-1}$. 1 atm = 760 mmHg.

9. El agua oxigenada es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno H_2O_2. Se dispone en el laboratorio de una disolución de H_2O_2 al 33 % en peso cuya densidad es 1'017 g/ml. Calcula:

   a) la molaridad de la disolución,

   b) las fracciones molares de H_2O_2 y H_2O,

   c) el volumen de esta disolución que debe tomarse para preparar 100 ml de una disolución cuya concentración final sea 0'2 M.

Datos.- Masas atómicas: H:1; O:16.

10. El carburo de silicio SiC o carborundo es un abrasivo de gran aplicación industrial, se obtiene a partir de de SiO_2 y carbono según la reacción:

$$SiO_2(s) + 3C(s) \rightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$

Calcula:

a) la cantidad de SiC (en toneladas) que se obtendría a partir de una tonelada de SiO_2 cuya pureza es del 39 %,

b) la cantidad de carbono (en kg) necesaria para que se complete la reacción anterior,

c) el volumen de CO (en m^3) medido a 20ºC y 705 mm de Hg producido como consecuencia de la reacción anterior.

Datos: masas atómicas: C=12; O=16; Si=28; 1 atm = 760 mm de Hg; R = 0,082 atm·L/mol·K.

11. Un compuesto orgánico presenta la siguiente composición centesimal: C=58,5 %, H=4,1 %, N=11,4 % y O=26 %. Por otro lado se sabe que 1,5 g de dicho compuesto en fase gaseosa a la presión de 1 atm y a la temperatura de 500 K ocupan un volumen de 500 ml. Determina:

a) la fórmula empírica de dicho compuesto,

b) su fórmula molecular.

Datos: masas atómicas: H=1; C=12; N=14; O=16. R=0,082 atm·L/mol·K.

12. Cierto hidrocarburo gaseoso tiene un 81,82 % de carbono y el resto es hidrógeno. Sabiendo que un litro de este gas a 0ºC y 1 atm de presión tiene una masa de 1,966 g, determinar:

a) su fórmula empírica

b) su fórmula molecular

c) la fórmula molecular de este compuesto

Datos: masas atómicas: H: 1, C: 12. R=0,082 atm L mol^{-1} K^{-1}

13. Un compuesto orgánico contiene C, H y O. Por combustión completa de 0,219 g de este se obtienen 0,535 g de dióxido de carbono y 0,219 g de vapor de agua. En estado gaseoso, 2,43 g de este compuesto ocupan 1,09 L a la temperatura de 120ºC y a la presión de 1 atm. Determinar:

a) la fórmula empírica del compuesto (0,8),

b) su fórmula molecular (0,6),

c) citar al menos dos compuestos compatibles con la fórmula molecular obtenida (0,6).

Datos: masas atómicas: H:1, C:12, O:16. $R = 0,082\ atm{\cdot}Lmol^{-1}K^{-1}$

14. Las lámparas antiguas de los mineros funcionaban quemando gas acetileno (etino) que proporciona una luz brillante. El acetileno se producía

al reaccionar agua (se regulaba gota a gota) con carburo de calcio CaC_2, según la reacción:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

Calcula:

a) La cantidad de agua (en gramos) que se necesita para reaccionar con 50 g de carburo de calcio del 80 % de pureza (1).

b) El volumen de acetileno (en L) medido a 30ºC y 740 mmHg producido como consecuencia de la anterior reacción (0,5).

c) La cantidad en gramos de hidróxido de calcio producida como consecuencia de la anterior reacción (0,5).

Datos: masas atómicas.- H: 1; C: 12; O: 16; Ca: 40. $R = 0,082\ atm \cdot Lmol^{-1}K^{-1}$. 1 atm = 760 mmHg.

15. Cierto compuesto orgánico contiene, C, H y O y cuando se produce la combustión de 4,6 g del mismo con 9,6 g de oxígeno, se obtienen 8,8 g de dióxido de carbono y 5,4 g de agua. Además, se sabe que 9,2 g de dicho compuesto ocupan un volumen de 5,80 L medidos a la presión de 780 mmHg y 90ºC. Determina:

    a) la fórmula empírica del compuesto (1)

    b) la fórmula molecular de este compuesto (0,5)

    c) nombra dos compuestos compatibles con la fórmula molecular obtenida (0,5)

    Datos: masas atómicas.- C=12; H=1; O=16

16. El análisis químico del agua oxigenada (peróxido de hidrógeno), se realiza disolviendo la muestra en ácido sulfúrico diluido y valorando con una disolución de permanganato potásico, según la siguiente reacción no ajustada:

    $$H_2SO_4(ac)+KMnO_4(ac)+H_2O_2(ac) \rightarrow MnSO_4(ac)+O_2(g)+K_2SO_4(ac)+H_2O(l)$$

    A una muestra de 25 mL de agua oxigenada se le añaden 10 mL de ácido sulfúrico diluido y se valora con permanganato potásico 0,02 M, gastándose 25 mL de esta disolución.

    a) Escribe la ecuación ajustada de esta reacción. (0,6 puntos)

    b) Calcula la molaridad de la disolución de agua oxigenada. (0,6 puntos)

    c) ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 0 ºC y 1 atm de presión, produce la reacción? (0,8 puntos)

    DATOS: R = 0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

17. En condiciones adecuadas el clorato potásico, $KClO_3$, reacciona con el azufre según la siguiente reacción no ajustada:

    $$KClO_3(s) + S(s) \rightarrow KCl(s) + SO_2(g)$$

    Se hacen reaccionar 15 g de clorato potásico y 7,5 g de azufre en un recipiente de 0,5 L donde previamente se ha hecho el vacío.

a) Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.

b) Explica cuál es el reactivo limitante y calcula la cantidad (en gramos) de KCl obtenido.

c) Calcula la presión en el interior de dicho recipiente si la reacción anterior se realiza a 300ºC.

Datos: Masas atómicas: O: 16; Cl: 35,5; K: 39,1; S: 32,1; R = 0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

18. La urea $CO(NH_2)_2$ es un compuesto de gran importancia industrial en la fabricación de fertilizantes. Se obtiene haciendo reaccionar amoníaco NH_3 con dióxido de carbono CO_2, de acuerdo con la reacción (no ajustada):

$$NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Calcula:

a) la cantidad de urea (en gramos) que se obtendría al hacer reaccionar 30,6 gramos de amoníaco y 30,6 gramos de dióxido de carbono. (1 punto)

b) La cantidad (en gramos) del reactivo inicialmente presente en exceso que permanece sin reaccionar una vez se ha completado la reacción anterior. (0,5 puntos)

c) La cantidad (en kg) de amoníaco necesaria para producir 1000 kg de urea al reaccionar con un exceso de dióxido de carbono. (0,5 puntos)

Datos: Masas atómicas.- H=1; C=12; N=14; O=16

Capítulo 2

Termoquímica y termodinámica

Las reacciones químicas siempre vienen acompañadas de absorción o desprendimiento de calor llamado calor de reacción, que permite hacer una clasificación de las mismas en exotérmicas y endotérmicas, bien que se desprenda o se necesite energía en forma de calor para que se transformen unas sustancias en otras. Esa energía que se libera o se almacena en los elementos y en los compuestos recibe el nombre de energía química.

Dado que en una reacción química los átomos se reorganizan rompiendo sus enlaces y formando otros nuevos, parece lógico suponer que la energía química está asociada a la formación y ruptura de los enlaces químicos.

El estudio de las variaciones de calor en las reacciones químicas es el objeto de la Termoquímica, incluida en la Termodinámica que estudia las transformaciones energéticas.

La Termodinámica estudia la energía y sus transformaciones, concretamente en química permite dar respuesta a preguntas del tipo: ¿por qué se produce una reacción? ¿por qué unas reacciones son espontáneas y transcurren en su totalidad mientras que otras solo lo hacen parcialmente o no se producen?

2.1. Calor de reacción.

El calor es la energía que se transfiere de un cuerpo a otro que se encuentran a diferente temperatura hasta que consiguen el equilibrio térmico, es decir la misma temperatura; el calor se mide en julios (J). Cuando se trata de una reacción química el calor se intercambia entre el sistema material que constituyen los reactivos y los productos con el entorno o alrededores. Para medir este calor intercambiado se utilizan calorímetros que, normalmente, contienen agua cuya temperatura aumenta o disminuye en función del tipo de reacción. Para calcular la cantidad de calor se aplica la expresión:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \tag{2.1}$$

donde m es la masa de agua del calorímetro, c es la capacidad calorífica específica del agua expresada en J/g·K y ΔT la variación de temperatura medida con un termómetro. La expresión (2.1) toma la forma siguiente cuando se desea indicar la cantidad de sustancia n en vez de la masa, y la capacidad calorífica específica c se convierte en capacidad calorífica molar C medida en J/mol·K:

$$Q = n \cdot C \cdot \Delta T \tag{2.2}$$

La capacidad calorífica específica molar de las sustancias depende de las condiciones de presión y volumen. El agua líquida tiene una capacidad calorífica específica a presión constante c_p de 4,18 J/g·K (1 cal/g·K), una capacidad calorífica molar C_p de 75,3 J/mol·K.

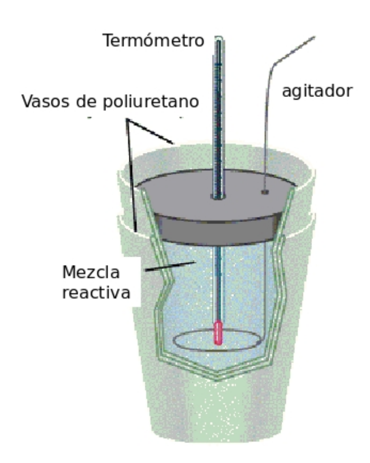


Figura 2.1: Vaso Dewar: este calorímetro a presión constante es útil cuando se estudian calores de reacciones en disolución.

Ejemplo 1 *En un calorímetro como el de la figura (2.1) se mezclan una muestra de 50 ml de una disolución 0,20 M en HCl con 50 ml de otra 0,20 M en NaOH. La temperatura inicial de ambas disoluciones era de 22,2°C y después de la reacción alcanza los 23,5°C. Determina el calor cedido a presión constante Q_p si la capacidad calorífica molar del agua a presión constante C_p es 75,3 J/mol·K. ¿Cual es el calor cedido por mol de agua formada?*

Aproximadamente hay 100 ml de agua que equivalen a 5,56 mol, si se aplica la ecuación (2.1) se obtiene el calor cedido por la reacción:

$$Q_p = n \cdot C_p \Delta T = 5,56 \cdot 75,3 \cdot 1,3 = 544,2\ J$$

Como se desea conocer qué calor cede a presión constante la formación de un mol de agua líquida, puede simplificarse esta reacción al escribirla de forma iónica, con los iones hidronios cedidos por el ácido y los hidróxidos de la base:

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow 2H_2O(l)$$

como sus concentraciones son 0,20 mol/l y volúmenes de 50 ml equivalen a tener 0,01 mol de hidronio y la misma cantidad de sustancia de hidróxido, por lo que el agua formada es también de 0,01 mol. Como en esta reación se han desprendido 538,7 J al dividir por el número de moles se tiene el calor de reacción a presión constante de 1 mol de agua que resulta ser de 54420 J o 54,42 kJ.

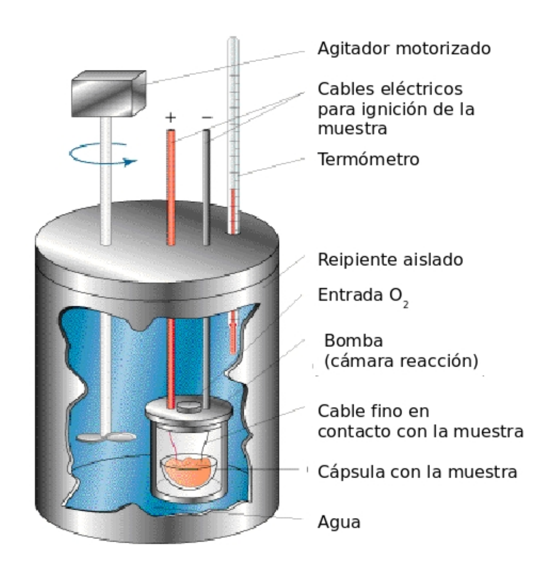


Figura 2.2: Calorímetro de tipo bomba: este calorímetro se utiliza para obtener el calor de reacción a volumen constante.

La mayor parte de las reacciones se producen a presión constante, las relativas con la materia viva se dan a la presión atmosférica, por este motivo es cómodo referirse al calor de una reacción a presión constante que se denomina variación de entalpía y se representa por ΔH, que normalmente viene dado en kJ o en kJ/mol. En las reacciones endotérmicas la variación de entalpía ΔH es positiva y en las exotérmicas ΔH es negativa.

Ejemplo 2 *Se queman 0,510 g de etanol en un calorímetro de llama (los gases de combustión pasan a través de un intercambiador de calor sumergido en agua) que contiene 1200 g de agua, siendo la variación de temperatura de 3,06 K. Determina la variación de entalpía o calor de reacción a presión constante del etanol sabiendo que la capacidad calorífica molar del agua es 75,3 J/mol·K.*

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

y el calor que desprende se calcula con la expresión (2.1):

$$Q_p = \frac{1200}{18} 75,3 \cdot 3,06 = 15361,2\ J = 15,36\ kJ$$

La masa molar del etanol es 46 g/mol y como se tiene una masa de 0,510 g esto equivale a 0,0111 mol de este alcohol. Si se divide el calor desprendido

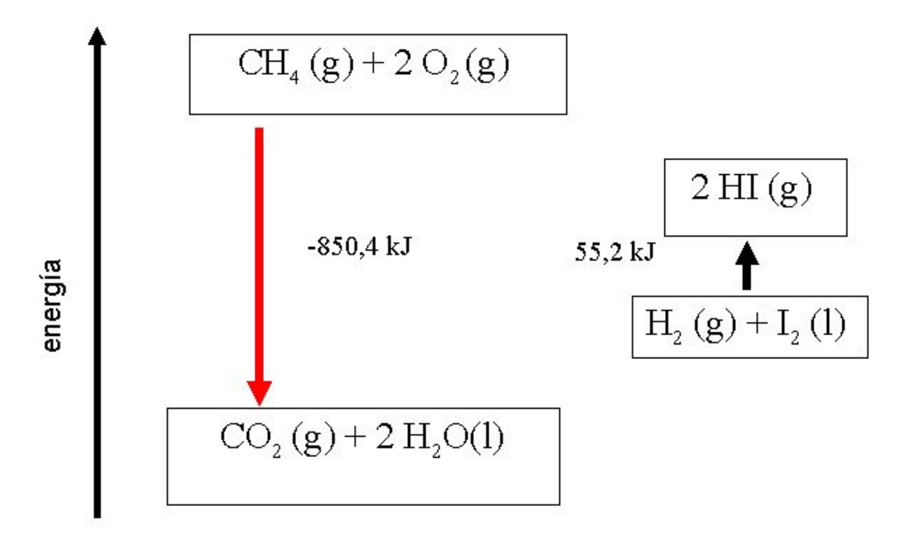


Figura 2.3: La combustión del butano $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ es exotérmica $\Delta H = -2219'9\ kJ$, mientras que la reacción de formación del ioduro de hidrógeno $H_2(g) + I_2(l) \rightarrow 2HI(g)$ es endotérmica $\Delta H = 55,2\ kJ$.

Q_p por el número de moles se obtiene 1385,4 kJ/mol, un valor que se expresa de esta manera en una tabla pero si se desea expresar lo con la misma reacción se pondría de la siguiente manera:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)\ \Delta H = 1385,4\ kJ$$

ya que la ecuación informa de que se quema 1 mol de etanol.

La figura (2.3) sugiere que la variación de entalpía de una reacción debe estar relacionada con diferencia de los contenidos energéticos entre reactivos y productos, y a su vez el contenido energético de los reactivos y de los productos por el contenido energético o entalpía H de cada una de las sustancias. Por esta razón la entalpía de los reactivos de una reacción es la suma de las entalpías de cada reactivo $\Sigma H_{reactivos}$ y la entalpía de los productos $\Sigma H_{productos}$, siendo la variación de entalpía de la reacción la diferencia de entalpía de productos y reactivos:

$$\Delta H = \sum H_{productos} - \sum H_{reactivos} \qquad (2.3)$$

Las condiciones de presión y temperatura bajo las que se produce una reacción química influyen en los calores de reacción, es por esto por lo que se hace necesario especificar unas condiciones estándar, que se dan cuando la presión es de 1 atm y la temperatura de 25ºC, siendo entonces denominadas las variaciones de entalpía como estándar y designadas por ΔH^o.

2.1.1. Ley de Hess.

Esta ley fruto de las demostraciones experimentales del ruso Germain Hess (1802-1850) establece que la variación de entalpía de una reacción química es

siempre la misma independientemente del camino a través del que transcurra.

El monóxido de carbono se obtiene en combustiones incompletas; sin embargo no puede realizarse una reacción de formación del monóxido de carbono a partir del carbono y del oxígeno, ya que siempre se obtiene dióxido de carbono. Esta situación hace imposible medir directamente el calor de reacción de formación del citado monóxido, pero si se aplica la ley de Hess y se tiene información de los calores de reacción de la combustión del carbono y de la oxidación del monóxido puede calcularse la variación de entalpía de la formación del monóxido de carbono.

La combustión del carbono procede según la siguiente reacción exotérmica:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \; \varDelta H = -402'24 \; kJ$$

Y la oxidación del monóxido sigue esta otra reacción que también es exotérmica:

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \; \varDelta H = -282'4 \; kJ$$

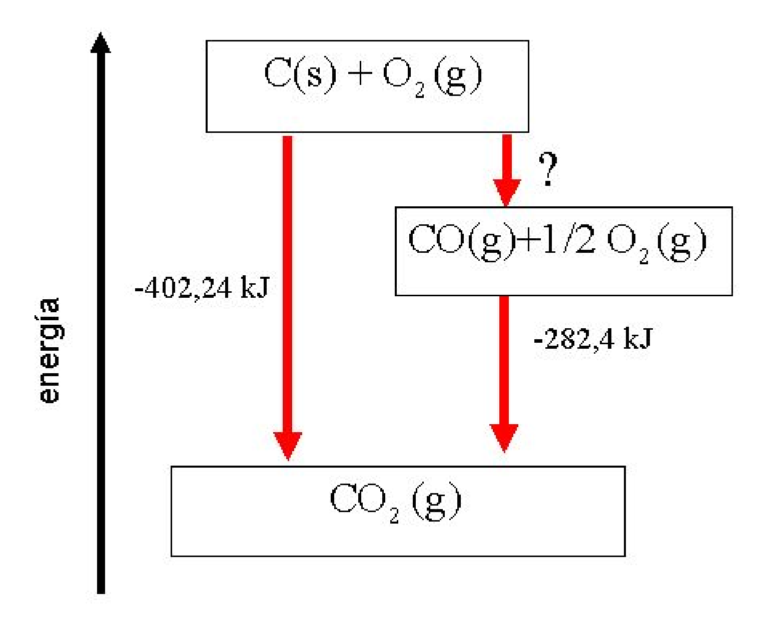


Figura 2.4: La formación del dióxido de carbono CO_2 a partir de carbono y oxígeno puede realizarse a través de dos caminos, uno directamente y el otro con un paso intermedio con la formación de monóxido.

Según la ley de Hess, la combustión de una cierta cantidad de carbono desprenderá la misma cantidad de calor tanto si se obtiene directamente como si pasa a través del monóxido como producto intermedio. De la figura (2.4) se deduce fácilmente que el calor de reacción en la formación del monóxido de

carbono es $\Delta H = -119'84\ kJ$, que planteado en ecuaciones químicas sería:

$$C \xrightarrow{+O_2\ \|-402'24kJ} CO_2$$
$$C \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2\ \|xkJ} CO \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2\ \|-282'4kJ} CO_2$$

Ejemplo 3 *Calcula la entalpía de reacción de formación del* $Fe_2O_3(s)$ *a partir de los siguientes datos:*

$$3C(s) + 2Fe_2O_3(s) \rightarrow 4Fe(s) + 3CO_2(g)\ \Delta H^o = 460\ kJ$$
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ \Delta H^o = -394\ kJ$$

Como se trata de averiguar la entalpía de formación del óxido de hierro (III) invertimos la primera de las reacciones:

$$4Fe(s) + 3CO_2(g) \rightarrow 3C(s) + 2Fe_2O_3(s)\ \Delta H^o = -460\ kJ$$

y evidentemente si en un sentido es endotérmica en el contrario es exotérmica. A continuación deberían eliminarse tanto el CO_2 *de los reactivos y el* C *de los productos, para ello se multiplica por tres la segunda ecuación del enunciado:*

$$3C(s) + 3O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g)\ \Delta H^o = -1182\ kJ$$

y se suman ambas:

$$4Fe(s) + 3CO_2(g) + 3C(s) + 3O_2(g) \rightarrow$$
$$3C(s) + 2Fe_2O_3(s) + 3CO_2(g)\ \Delta H^o = -460 + (-1182)\ kJ$$

que al simplificar queda:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)\ \Delta H^o = -1642\ kJ$$

como la reacción de formación es por un mol de producto se divide por dos:

$$2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)\ \Delta H_f^o = -821\ kJ$$

2.1.2. Entalpía de formación y de combustión.

La entalpía de formación es el calor de reacción de formación de un mol de una determinada combinación a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar, se considera cero de forma arbitraria para poder hablar de contenidos absolutos de las sustancias.

Algunas reacciones permiten obtener estos valores en el laboratorio como por ejemplo en los siguientes casos:

$$C(grafito) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ \Delta H_f^o(CO_2, g) = -393'5kJ/mol$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ \Delta H_f^o(H_2O, l) = -285'8kJ/mol$$
$$C(grafito) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)\ \Delta H_f^o(CH_4, g) = -74'8kJ/mol$$

la primera reacción es la formación del dióxido de carbono a partir de sus elementos en sus formas más estable, el carbono en su forma de grafito y el oxígeno

como gas molecular, ambos en condiciones estándar; la segunda y tercera son las reacciones de formación del agua y del metano. La entalpía de formación de una sustancia coincide con la entalpía de la reacción de formación de 1 mol de dicha sustancia.

La información sobre entalpías de formación estándar se recogen tablas como (2.3) y sirve para obtener la entalpía de cualquier reacción. Se parte del hecho de que el contenido energético de los reactivos coincide con la suma de las entalpías de formación de cada uno de ellos y el contenido energético de los productos con la suma de las entalpías de formación de cada uno de ellos:

$$\Delta H^o = \sum (n \cdot \Delta H_f^o)_p - \sum (n \cdot \Delta H_f^o)_r \qquad (2.4)$$

donde n_p y n_r son los moles de cada uno de los productos y reactivos presentes en la reacción.

Ejemplo 4 *Calcula la entalpía de la reacción* $4NH_3(g)+5O_2(g) \rightarrow 4NO(g)+ 6H_2O(l)$ *si se sabe que las entalpías de formación del amoníaco, oxígeno, monóxido de nitrógeno y agua son -46,2 , 0 , +90,3 y -285,8 kJ/mol respectivamente.*

Se aplica la ecuación (2.4) teniendo en cuenta la cantidad de sustancia que interviene en esa reacción:

$$\Delta H^o = [4 \cdot 90,3 + 6 \cdot (-285,8)] - [4 \cdot (-46,2) + 5 \cdot 0] = -1168,8 \; kJ$$

es una reacción exotérmica de la que se desprende 1168,8 kJ en forma de calor.

La entalpía de combustión es el calor de reacción obtenido de la combustión de 1 mol de combustible en condiciones estándar. Estos valores son fáciles de obtener en el laboratorio, por lo que se utilizan a menudo para determinar la entalpía de formación de dicho combustible.

Cuadro 2.1: Entalpías de combustión de algunos combustibles y sustancias puras.

Sustancia	$-\Delta H^o_{combustion}$ kJ/mol
grafito	394,9
glucosa	2803,3
hexano	4163,1
octano	5450,5
metanol	726,5
metano	890,3
etano	1559,8
propano	2219,9
acetileno	1299,6
etileno	1411
hidrógeno	285,8

La reacción de combustión de un mol de hidrocarburo viene dada por:

$$hidrocarburo + n_{O_2}O_2(g) \rightarrow n_{CO_2}CO_2(g) + n_{H_2O}H_2O(l)$$

se le aplica la expresión (2.4):

$$\Delta H^o = \sum n_{CO_2}\Delta H^o_f(CO_2) + \sum n_{H_2O}\Delta H^o_f(H_2O) - \Delta H^o_f(hidrocarburo)$$

donde ΔH^o coincide con el calor de combustión o entalpía de combustión $\Delta H^o_{\text{combustión}}$.

Ejemplo 5 *Calcula la entalpía de formación del metano si se conocen las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua así como la entalpía de combustión del metano.*

La reacción de combustión de 1 mol de metano viene dada por la ecuación en la que se indica la entalpía de combustión consultada en las tablas:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ \Delta H^o = -890kJ$$

se aplica la ecuación (2.4) sabiendo que las entalpías de formación del oxígeno, CO_2 y H_2O son nula, -393'5 kJ/mol y -285'8 kJ/mol respectivamente:

$$-890 = [-393'5 + 2 \cdot (-285'8)] - [\Delta H^o_f(CH_4) + 2 \cdot 0]$$

que al simplificar se obtiene la entalpía estándar de formación del metano:

$$\Delta H^o_f(CH_4(g)) = -75'1kJ/mol$$

2.1.3. Energías de enlace.

Si se produce la reacción $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ en la que se da la transformación del gas molecular hidrógeno en gas atómico, la entalpía de reacción ΔH^o es de 436 kJ, estando este calor de reacción íntimamente relacionado con la energía de enlace de la molécula de hidrógeno, por lo que también recibe el nombre de energía de disociación.

La energía de enlace es la entalpía necesaria para disociar un mol de moléculas.

Cuando las moléculas son diatómicas la energía necesaria para romper el enlace da una idea aproximada de la energía de enlace entre sus átomos, si lo están doblemente o triplemente unidos, la energía de un enlace sería la mitad o la tercera parte de la energía de disociación respectivamente (las moléculas de hidrógeno están unidas por un enlace simple, las de oxígeno por un doble enlace y las de nitrógeno por tres).

Cuadro 2.2: Energías de enlace.

Sustancia	Energía de enlace (kJ/mol)

$H-H$	436
$H-F$	565
$H-Cl$	431
$H-Br$	364
$H-I$	297
$F-F$	155
$Cl-Cl$	239
$Br-Br$	190
$I-I$	149
$O=O$	494
$N\equiv N$	941

El uso de las energías de enlace de la tabla (2.2) permite conocer la entalpía de reacción al ser esta aproximadamente igual a la diferencia entre la energía necesaria para romper los enlaces de los reactivos y la energía liberada en la formación de los productos:

$$\Delta H^o = \sum n \cdot EE(\text{enlaces rotos}) - \sum n \cdot EE(\text{enlaces formados}) \qquad (2.5)$$

Ejemplo 6 *Calcula el calor de reacción de la formación del cloruro de hidrógeno según la reacción $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ y consultando la tabla (2.2).*

Se aplica la ecuación (2.5) sabiendo que se rompe el enlace de un mol de moléculas de cloro y de un mol de moléculas de hidrógeno y se forma el enlace de dos mol de moléculas de cloruro de hidrógeno:

$$\Delta H^o = [239 + 436] - [2 \cdot 431] = -187 \ kJ/mol$$

este calor de reacción corresponde a la formación de dos moles de cloruro de hidrógeno, si se formara un mol el valor coincidirá con la entalpía de formación de -93,5 kJ/mol.

2.2. Primera ley de la termodinámica

En calorimetría se aplica el principio cero de la termodinámica que hace referencia al equilibrio térmico que se alcanza cuando dos sistemas materiales están en contacto térmico. El principio de conservación de la energía aplicado a un sistema material constituye la primera ley de la termodinámica que relaciona las variaciones de trabajo y de calor con una nueva magnitud llamada energía interna del sistema.

2.2.1. Energía interna.

Se sabe que cuando un sistema material disminuye o aumenta su temperatura es porque pierde o gana energía en forma de calor. Y también que cuando un sistema material hace un trabajo sobre su entorno pierde energía de su interior y si el sistema recibe un trabajo del entorno aumenta su energía.

Se deduce que la energía de un sistema material puede variar si existe un intercambio de calor y trabajo con el entorno. Cada uno de los estados por los que pasa una transformación son identificados por la cantidad de energía que posee, que se denomina energía interna.

El calor que pierde el sistema tiene signo negativo ya que disminuye la energía interna, y signo positivo cuando el sistema gana calor. La misma situación sucede con el trabajo, se considera negativo si lo hace el sistema sobre el entorno y positivo cuando el entorno hace un trabajo sobre el sistema.

Con las anteriores consideraciones la relación entre la energía interna E, calor Q y trabajo W de una transformación es la siguiente:

$$\triangle E = Q + W \tag{2.6}$$

Siendo esta ecuación la expresión matemática de la primera ley de la Termodinámica, y que no es más que una manera más de expresar el principio de conservación de la energía.

Un sistema material formado por unos reactivos que se transforman en productos pueden perder o ganar energía, en sus dos formas mediante calor y trabajo, en las secciones posteriores se verá la forma matemática de la primera ley adaptada a la química.

2.2.2. Aplicación de la primera ley a las reacciones químicas.

Una reacción química puede realizarse bajo condiciones controladas, normalmente es interesante referirse a las que se dan bajo una presión constante y a las que se dan manteniendo constante el volumen; a continuación se verá la forma que adopta la ecuación de la primera ley de la termodinámica en ambos casos.

En cualquier caso las reacciones se producen en el interior de un recipiente cerrado con un émbolo móvil; en las reacciones a presión constante el émbolo sube o baja y en las reacciones a volumen constante el émbolo permanece fijo.

Las reacciones que transcurren a presión constante, el calor de reacción coincide con la entalpía de reacción por definición:

$$Q_p = \Delta H \tag{2.7}$$

y las que se producen a volumen constante el calor se indican por Q_v.

Se sabe que cuando se produce una reacción con pérdida o ganancia de energía interna al realizarse un trabajo, el émbolo del recipiente que contiene las sustancias, reactivos y productos, desciende o asciende hasta alcanzar una posición de equilibrio que se da cuando la presión interior se iguala con la atmosférica; el trabajo está relacionado con la presión atmosférica y la variación de volumen.

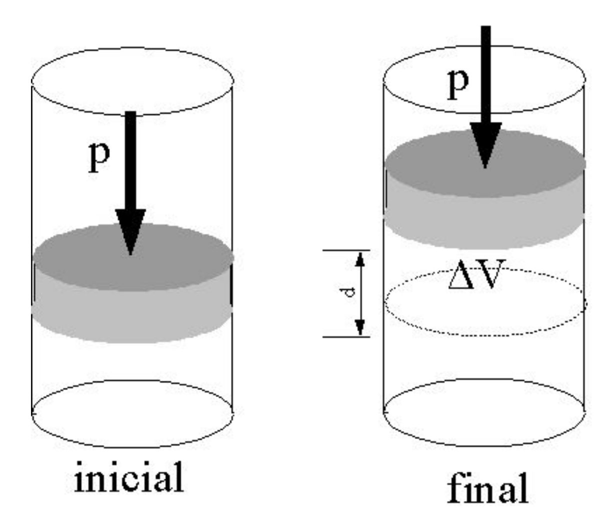


Figura 2.5: El trabajo viene dado por el producto de la fuerza y el desplazamiento $W = F \cdot d$, la fuerza actúa sobre el émbolo de superficie S que al multiplicar y dividir por la superficie la expresión del trabajo queda de la forma $W = \frac{F \cdot S \cdot d}{S} = p \cdot \mathit{\Delta} V$, ya que la presión viene dada por la expresión $p = \frac{F}{S}$ y el volumen de un cilindro por $V = d \cdot S$.

Cuando el volumen disminuye se debe a que el entorno hace un trabajo de valor positivo sobre el sistema, la presión atmosférica es superior a la interna, pero como el volumen ha disminuido $\triangle V$ es negativo, y para que el trabajo sea positivo la expresión para calcular el trabajo debe tener la forma:

$$W = -p \cdot \triangle V \tag{2.8}$$

Si se aplica esta ecuación para calcular el trabajo hecho por el sistema, se encuentra que el émbolo asciende y $\triangle V$ es positivo, y por lo tanto el resultado de la ecuación (2.8) es negativo, un resultado correcto ya que según el criterio de signos cuando el trabajo lo hace el sistema es negativo.

Cuando una reacción se produce a volumen constante el trabajo es nulo puesto que $\mathit{\Delta} V = 0$.

La forma que toma la ecuación (2.6) de la primera ley depende de si la reacción se produce a presión o a volumen constante:

$$\triangle E = \triangle H - p \cdot \triangle V \tag{2.9}$$

$$\triangle E = Q_v \tag{2.10}$$

Todavía puede adaptarse la ecuación (2.9) para que contemple la variación de la cantidad de sustancia y la temperatura del equilibrio térmico. Al mantener la presión constante una variación de volumen solamente es posible si existen gases entre los productos y reactivos, por este motivo se recurre a la ecuación

de los gases ideales modificada para incluir la ΔV y la variación de la cantidad de sustancia gaseosa Δn y manteniendo constante la temperatura:

$$p \cdot \triangle V = \triangle n \cdot R \cdot T \tag{2.11}$$

donde R toma el valor de 8,31 J/mol·K y que al sustituir en la ecuación (2.9), la primera ley queda de la forma:

$$\triangle E = \triangle H - \triangle n \cdot R \cdot T \tag{2.12}$$

o sea que que si no hay variación del número de moles de los gases presentes en la reacción no hay trabajo, y la variación de energía interna coincide con la entalpía de reacción.

Ejemplo 7 *Calcula la variación de energía interna ΔE de 32 g de gas metano CH_4 que se queman con oxígeno para dar los gases CO_2 y H_2O en condiciones estándar. (Consulta la tabla de entalpías de combustión de la tabla (2.1)).*

La ecuación química que representa esta reacción ajustada es:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

como las condiciones son estándar la presión se mantiene en 1 atm, es decir la combustión se produce a presión constante siendo la ecuación (2.9) con la que se resolverá el problema.

La entalpía de combustión del metano es de -890 kJ/mol, como el problema dice que se queman 32 g de este gas que, al tener una masa molar de 16 g/mol, equivalen a 2 mol. La entalpía de la reacción sería dos veces la entalpía de combustión del metano, $\Delta H^o = -1780,6\ kJ/mol$. En segundo lugar se calcula el trabajo, y para ello se obtiene la variación del número de moles entre reactivos y gases que resulta ser nula ya que $\Delta n = (1+2)_{productos} - (1+2)_{reactivos}$, por lo tanto el producto $\Delta n \cdot R \cdot T$ es también cero. En resumidas cuentas la variación de energía interna coincide con la entalpía de reacción: $\Delta E = \Delta H^o = -1780,6\ kJ/mol$.

2.3. Segunda ley de la termodinámica.

La primera ley de la termodinámica establece cómo un sistema intercambia energía con sus alrededores en forma de calor y trabajo. Además se sabe que la energía del sistema más la de los alrededores, es decir la energía total, permanece constante, que constituye el principio de conservación de la energía que en este caso se escribiría de la manera siguiente:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{sistema} + \Delta E_{alrededores} = 0$$

El primer principio o primera ley de la termodinámica permite que una reacción química pueda producirse en un sentido o en el contrario, ganando o cediendo calor o trabajo para invertir el proceso, pero no informa en qué sentido la transformación es espontánea o no lo es, para ello se analizan varios ejemplos que se saben que son espontáneos.

El primero de ellos es la reacción exotérmica que se da cuando se introduce un trozo de aluminio en una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico, $HCl(ac)$) que es espontánea. Durante la reacción coexisten los reactivos y productos y la reacción sigue produciéndose hacia la derecha, no se desplaza a la izquierda, es decir es espontánea hacia los productos.

Estos productos son gas hidrógeno y cloruro de aluminio en disolución, la energía que inicialmente estaba concentrada en los átomos del metal sólido y en los iones de la disolución se ha dispersado al desprenderse gas hidrógeno y al haber absorbido calor las moléculas de aire circundante que constituyen los alrededores.

La disolución de la sal cloruro de amonio (NH_4Cl) en agua es espontánea y es un proceso endotérmico; la formación de iones de amonio (NH_4^+) y de cloruro (Cl^-) se encuentran separados en la disolución, se ha producido una dispersión de los iones, un mayor desorden, una distribución de la energía en un volumen mayor.

La evaporación del agua líquida es un proceso espontáneo y también es endotérmico; las moléculas de agua que estaban fuertemente unidas formando el líquido al evaporarse se encuentran más libres.

Cuando en un recipiente se coloca en un extremo un poco de gas y al cabo de cierto tiempo el gas se distribuye por todo el volumen del recipiente, confirmando que en los procesos espontáneos se tiende a una distribución mayor de la energía o dicho de otra manera a un desorden mayor.

2.3.1. Entropía.

Para indicar la dispersión de energía o desorden se introduce la magnitud entropía (S) cuya unidad es $J \cdot K^{-1} mol^{-1}$, y que rige los procesos espontáneos, constituyendo la segunda ley de la termodinámica: la entropía del sistema (reacción química) y de los alrededores en un proceso espontáneo irreversible aumenta. La formulación matemática de este enunciado es la siguiente:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} > 0 \tag{2.13}$$

Por definición se considera el origen de entropía de una sustancia cuando esta es pura, cristalizada y se encuentra a 0 K, en este estado todas sus moléculas o iones se encuentran perfectamente ordenados y en reposo.

Cuando comienza a elevarse la temperatura las moléculas o iones empiezan a vibrar en torno a sus posiciones de equilibrio, la entropía aumenta, si la temperatura sigue aumentando se transforma en líquido las moléculas se mueven con mayor libertad, sigue aumentando la entropía, y hasta cuando llegan a gases es el estado donde la dispersión es la mayor posible y por lo tanto la entropía mayor.

La tabla (2.3) muestra la entropía molar estándar S^o, donde por término medio la entropía es mayor en los gases que en los líquidos y en estos mayor que que en los sólidos. Y dentro de un mismo estado de agregación la entropía aumenta al aumentar el número de átomos constituyentes de la molécula, ya

que la energía de la molécula está más dispersa entre sus elementos.

La variación de entropía molar estándar de una reacción se obtiene por la diferencia de entropía de productos y reactivos:

$$\Delta S^o = \Sigma(n \cdot S^o)_p - \Sigma(n \cdot S^o)_r \tag{2.14}$$

Ejemplo 8 *Calcula la variación de entropía en la formación de agua consultando la tabla de entropía molar estándar.*

La formación de agua a partir de los gases hidrógeno y oxígeno viene dada por la ecuación:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

una vez consultada la tabla (2.3) se aplica la ecuación (2.14):

$$\Delta S^o = S^o(H_2O) - [S^o(H_2) + \frac{1}{2}S^o(O_2] == 70 - (130,6 + \frac{1}{2}205) = -163,1\,J{\cdot}K^{-1}$$

la entropía ha disminuido ya que el número de partículas se ha reducido, en los reactivos habían 1,5·N_A y en los productos 1·N_A.

Ejemplo 9 *Calcula la variación de entropía en la descomposición térmica del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, consultando los valores de entropía molar*

La ecuación de descomposición térmica del carbonato de calcio es:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

consultada la tabla de entropía molar estándar y aplicando la ecuación (2.14):

$$\Delta S^o = [S^o(CaO) + S^o(CO_2)] - [S^o(CaCO_3)] = 38,1 + 213,7 - 92,9 = 158,9\,J{\cdot}K^{-1}$$

en este caso la entropía es positiva ya que han aumentado el número de partículas dispersadas en forma de gas al aparecer el dióxido de carbono entre los productos.

Estos dos ejemplos ponen de manifiesto que la variación de entropía está relacionada con la variación del número de moles de los gases presentes en la reacción. La conclusión a la que se llega es que cuando en un proceso el número de moles de gases aumenta la entropía aumenta y viceversa si disminuye el número de moles también disminuye la entropía del sistema.

Para saber si las dos reacciones anteriores son espontáneas falta conocer que le ocurre a la variación de entropía de los alrededores cuando se produce cada una de las reacciones y así aplicar el segundo principio de la termodinámica.

2.4. Energía libre de Gibbs.

En la reacción de formación del agua se desprenden 241,8 kJ de calor que son absorbidos por los alrededores con el consiguiente aumento de la entropía ($S^o_{alrededores}$), ya que las moléculas de los alrededores aumentan de velocidad media al elevarse la temperatura. En la descomposición de un mol de carbonato se necesitan 178 kJ que deben aportar los alrededores con el consiguiente

descenso de la entropía de los alrededores. Se evidencia que existe una interrelación entre las variaciones de entalpía del sistema y la entropía de los alrededores.

La variación de entropía de los alrededores de una reacción está relacionada con la variación de entalpía de la reacción según la siguiente expresión:

$$\Delta S^o_{alrededores} = -\frac{\Delta H^o_{sistema}}{T} \tag{2.15}$$

si la reacción es exotérmica $\Delta H^o_{sistema}$ es negativo y consiguientemente $\Delta S^o_{alrededores}$ es positivo y la entropía de los alrededores aumenta; en el caso de una reacción endotérmica la variación de entalpía es positiva y por tanto la variación de entropía de los alrededores disminuye.

Se necesita una nueva magnitud que resuma los efectos de la variación de entalpía y variación de entropía que permita deducir si una reacción es espontánea o no. Para ello se sustituye la variación de la entropía de los alrededores dada por (2.15) en la ecuación (2.13):

$$\Delta S^o_{universo} = \Delta S^o_{sistema} + \Delta S^o_{alrededores} > 0$$
$$\Delta S^o_{universo} = \Delta S^o_{sistema} + (-\frac{\Delta H^o_{sistema}}{T}) > 0$$

al no aparecer los alrededores se abrevia la última:

$$\Delta S^o_{total} = \Delta S^o + (-\frac{\Delta H^o}{T}) > 0$$

y al simplificar queda:

$$-T\Delta S^o_{total} = -T\Delta S^o + \Delta H^o < 0$$

siendo la cantidad $-T\Delta S^o_{total}$ la nueva magnitud llamada función de Gibbs, energía de Gibbs o más frecuentemente energía libre de Gibbs y representada por ΔG^o. Es una de las ecuaciones más importantes de la termodinámica ya que permite deducir si una reacción es espontánea o no. Si ΔG^o es negativa la reacción es espontánea y si la energía libre de Gibbs es positiva la reacción no es espontánea:

$$\Delta G^o_{total} = -T\Delta S^o + \Delta H^o \tag{2.16}$$

Ejemplo 10 *Ejemplo 8. Una vez consultadas la tabla de entalpía de formación y entropía molar determina si la energía libre de Gibbs aumenta o disminuye.*

La variación de entalpía coincide con la entalpía de formación $\Delta H^o = \Delta H^o_f = -241,8\ kJ/mol$*, la variación de entropía se ha calculado en el problema (8), la temperatura es de 298 K, se tienen todos los datos para aplicar la ecuación (2.16):*

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -241,8 - 298 \cdot (-0,1631) = -193,2\,kJ$$

puesto que ΔG^o *es negativa la reacción es espontánea.*

Ejemplo 11 *Calcula la energía libre de Gibbs para la reacción de descomposición térmica del carbonato de calcio.*

La descomposición del carbonato no es espontánea a 25°C, puesto que ΔG^o es positiva:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = 178 - 298 \cdot (0,1589) = 130,6\, kJ$$

La siguiente tabla sirve de conclusión para saber cuando una reacción es espontánea o no lo es en función de la variación de la energía libre de Gibbs, atendiendo a las variaciones de entropía y de entalpía:

ΔH	ΔS	ΔG	Proceso
-	+	-	espontáneo
-	-	- a T bajas	espontáneo
-	-	+ a T altas	no espontáneo
+	-	+	no espontáneo
+	+	+ a T bajas	no espontáneo
+	+	- a T altas	espontáneo

en cada uno de los procesos las contribuciones entálpica y entrópica contribuyen a la espontaneidad o no de los mismos, por ejemplo cuando la entalpía de reacción y la variación de entropía son ambas negativas y el proceso es espontáneo se debe a que la contribución entálpica a bajas temperaturas es mayor que la entrópica y lo contrario sucede a elevadas temperaturas donde la contribución entrópica es superior que la entálpica y el proceso no es espontáneo.

Las reacciones pueden ser espontáneas en un sentido y no serlo en el contrario, y dicho de otra manera una reacción que no espontánea en un sentido lo será en el inverso, y cuando una reacción no se desplaza hacia los reactivos o productos es cuando se dice que está en equilibrio, estas situaciones son indicadas por el valor de la energía libre de Gibbs:

ΔG	Reacción
Negativo	espontánea
Positivo	no espontánea, espontánea en sentido inverso
Cero	en equilibrio

2.4.1. Energía libre de formación ΔG^o_f

Al igual que la entalpía de formación de las sustancias simples en su estado más estable se considera cero de forma arbitraria, la energía libre de formación de dichas sustancias simples también se toma como cero, ya que dichas sustancias son estables desde el punto de vista termodinámico.

Los valores de la energía libre de Gibbs de formación de sustancias compuestas están tabulados y se utilizan para obtener ΔG^o de una reacción para saber si es espontánea, para ello se aplica la expresión:

$$\Delta G^o = \Sigma(n \cdot \Delta G^o_f)_p - \Sigma(n \cdot \Delta G^o_f)_r \qquad (2.17)$$

Ejemplo 12 *Calcula la energía libre de Gibbs de formación del benceno* $C_6H_6(l)$

Se completa la siguiente tabla para poder aplicar la ecuación (2.17):

reacción	$6C(s, grafito)$ +	$3H_2(g) \rightarrow$	$C_6H_6(l)$
$\Delta H_f^o\,(kJ/mol)$	*0*	*0*	*49*
$S^o\,(J/K \cdot mol)$	*5,8*	*130,6*	*172,2*
$\Delta G_f^o\,(kJ/mol)$	*0*	*0*	*?*
$\Delta H^o = \Delta H_f^o(C_6H_6(l)) = 49\,kJ$ *endotérmica.*			
$\Delta S^o = -254,4 J/K$ *disminuye la entropía.*			
$\Delta G^o = 49 - 298(-254,4 \cdot 10^{-3}) = 124,8\,kJ$			

la variación de la energía libre de Gibbs en la reacción de formación del benceno líquido no es espontánea, sin embargo al revés sería espontánea o dicho de de otra manera el benceno se descompone en sus elementos. En este caso la energía libre de Gibbs coincide con la energía libre de Gibbs de formación del benceno.

Ejemplo 13 *Calcula la variación de energía libre de Gibbs en la reacción de combustión del butano según la reacción* $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$*, sabiendo que que* ΔG_f^o *del butano es -17,2 kJ/mol, del dióxido de carbono -386 kJ/mol y del agua líquida -237 kJ/mol.*

Dado que se conocen los valores de la energía libre de Gibbs de formación de cada una de las sustancias intervinientes en la reacción, butano, oxígeno, dióxido de carbono y agua, se aplica la ecuación (2.17):

reacción	$C_4H_{10}(g)$ +	$\frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow$	$4CO_2(g)$ +	$5H_2O(l)$
$\Delta G_f^o\,(kJ/mol)$	*-17,2*	*0*	*-386*	*-237*
$\Delta G^o = 5(-237) + 4(-386) - (-17,2) = -2712\,kJ$				

el resultado evidencia que se trata de una reacción muy espontánea de la forma en que está escrita.

Cuadro 2.3: Datos termodinámicos

Compuesto	ΔH_f^o $kJ \cdot mol^{-1}$	S^o $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	Compuesto	ΔH_f^o $kJ \cdot mol^{-1}$	S^o $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$
$Ag(s)$	0,0	42,6	$Na(s)$	0,0	51,3
$AgCl(s)$	-127,1	96,2	$NaF(s)$	-573,3	51,3
$Al_2O_3(s)$	-1676	50,9	$NaCl(s)$	-411,2	72,5
$B_5H_9(s)$	73,2	276	$NaBr(s)$	-361,1	87,2
$B_2O_3(s)$	-1273,5	54	$NaI(s)$	-287,8	98,5
$Br_2(l)$	0,0	152,2	$NaOH(s)$	-425,6	64,5
$BrF_3(g)$	-255,6	292,4	$Na_2O_2(s)$	-511,7	104
$CaO(s)$	-635,1	38,1	$NH_3(g)$	-46,2	192,7
$CaCO_3(s, calcita)$	-1206,9	92,9	$NO(g)$	90,3	210,6
$Cl_2(g)$	0,0	223	$NO_2(g)$	33,2	240
$Cu(s)$	0,0	33,2	$HNO_3(l)$	-174,1	155,6
$F_2(g)$	0,0	202,7	$NOCl(g)$	51,7	261,1
$Fe(s)$	0,0	27,3	$O_2(g)$	0,0	205
$Fe_2O_3(s, hematites)$	-824	87,4	$O_3(g)$	142,7	238,8
$H(g)$	218	114,6	$P(s, blanco)$	0,0	41,1
$H_2(g)$	0,0	130,6	$P_4O_{10}(s)$	-3010	231

$HCl(g)$	-92,3	186,8	$PCl_3(g)$	-287	311,7
$HI(g)$	26,4	206,5	$PCl_5(g)$	-374,9	364,5
$H_2O(g)$	-241,8	188,7	$PbO_2(s)$	-277,4	68,6
$H_2O(l)$	-285,8	70	$S(s, rombico)$	0,0	32
$Hg(l)$	0,0	75,9	$H_2S(g)$	-20,6	205,6
$I_2(s)$	0,0	116,1	$SiO_2(s, cuarzo)$	-910,7	41,5
$I_2(g)$	62,4	260,6	$SiCl_4(l)$	-687	239,7
$MgO(s)$	-601,5	27	$SO_2(g)$	-296,8	248,1
$MnO_2(s)$	-520	53,1	$SO_3(g)$	-395,7	256,6
$N_2(g)$	0,0	191,5	$H_2SO_4(l)$	-814	145,9
$N_2O_4(g)$	9,3	304,2	$ZnO(s)$	-350,5	43,6
$C(g)$	716,7	158	$C_5H_{12}(l)$	-173,2	263,3
$C(grafito)$	0,0	5,8	$C_6H_6(l, benceno)$	49	172,2
$C(diamante)$	1,9	2,4	$C_6H_{12}(g, cicloexano)$	-123,3	298
$CO(g)$	-110,5	197,6	$n\,C_6H_{14}(l)$	-198,6	295,9
$CO_2(g)$	-393,5	213,7	$n\,C_7H_{16}(l)$	-224	328,5
$CH_4(g)$	-74,5	186,1	$n\,C_8H_{18}(l)$	-250	361,2
$C_2H_2(g)$	228	200,8	$CH_2O(g)$	-108,7	218,7
$C_2H_4(g)$	52,3	219,4	$CH_3OH(l)$	-239,1	126,8
$C_2H_6(g)$	-84,7	229,5	$C_2H_5OH(l)$	-277,1	160,7
$C_3H_6(g, ciclopropano)$	53,3	237	$CH_3COOH(l)$	-484,3	159,8
$C_3H_8(g)$	-103,8	269,9	$C_6H_{12}O_6(s, glucosa)$	-1273,3	182,4
$C_4H_8(g, ciclobutano)$	28,4	265	$C_{12}H_{12}O_{11}(s, sucrosa)$	-2226,1	360
$C_4H_{10}(g, n\,butano)$	-126,1	310,1	$CH_2Cl_2(l)$	-124,1	177,8
$C_5H_{10}(g, ciclopentano)$	-78,4	293	$CHCl_3(l)$	-135,1	201,7
$C_5H_{12}(g, n\,pentano)$	-146,4	348,9	$CCl_4(l)$	-129,6	216,4

2.5. Ejercicios

Termoquímica

1. Calcula el valor de ΔH^o para la reacción $CuCl_2(s) + Cu(s) \rightarrow 2CuCl(s)$ a partir de la siguiente información:

$$Cu(s) + Cl_2(g) \rightarrow CuCl_2(s)\Delta H^o = -206kJ$$
$$2Cu(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2CuCl(s)\Delta H^o = -36kJ$$

(R:170 kJ)

2. Calcula ΔH^o para la reacción $2F_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4HF(g) + O_2(g)$ a partir de:

$$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)\Delta H^o = -542kJ$$
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)\Delta H^o = -572kJ$$

3. Calcula $\triangle H^o$ para la reacción de reducción del óxido de hierro (II)por el monóxido de carbono: $FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$ a partir de los siguientes datos:

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g) \triangle H^o = 38kJ$$
$$2Fe_3O_4(s) + CO_2(g) \longrightarrow 3Fe_2O_3(s) + CO(g) \triangle H^o = 59kJ$$
$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g) \triangle H^o = -28kJ$$

4. Calcula la variación de entalpía para la reacción del dióxido de nitrógeno con el agua, $3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(ac) + NO(g)$ a partir de la siguiente información:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \triangle H^o = -173kJ$$
$$2N_2(g) + 5O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HNO_3(ac) \triangle H^o = -255kJ$$
$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \triangle H^o = 181kJ$$

5. Escribe la reacción de formación de cada uno de los siguientes compuestos: a) $Al_2O_3(s)$, b) $TiCl_4(s)$, c) $Mg(OH)_2(s)$, d) $NH_4NO_3(s)$

6. ¿Cuanto vale $\triangle H$ para la conversión de 2 moles de ciclohexano gaseoso, C_6H_{12}, en 3 moles de ciclobutano gaseoso, C_4H_8, conocidas sus entalpías de formación? (331'8 kJ)

7. Muchos encendedores de bolsillo se cargan con butano líquido, C_4H_{10}. Calcula el calor liberado por la combustión de 1 g de butano del encendedor suponiendo que los productos finales son dióxido de carbono y agua, ambos gases a 298 K y 1 atm, consultando los valores de entalpía de formación tabulados. (-45'79 kJ)

8. A partir del gas de síntesis se fabrica industrialmente el metanol CH_3OH según la reacción: $2H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$ Calcula la entalpía de

la anterior reacción utilizando los siguientes valores de entalpía de combustión:

$$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \triangle H^o = -726'6kJ$$
$$C(grafito) + 1/2O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad \triangle H^o = -110'5kJ$$
$$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \triangle H^o = -393'5kJ$$
$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \triangle H^o = -285'8kJ$$

(R: -128 kJ)

9. Calcula la entalpía de formación del hidróxido de magnesio sólido a partir de la siguiente información:

$$2Mg(s) + O_2 \longrightarrow 2MgO(s) \quad S = -1203'7kJ$$
$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) \quad S = -36'7kJ$$
$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \quad S = +572'4kJ$$

(R: -924,75 kJ)

10. El hidrocarburo propano C_3H_8, se utiliza como combustible doméstico y, en algunos lugares como combustible para automóviles. Sabiendo que la combustión de 1 g de propano gaseoso libera 46'3 kJ de calor cuando los productos son dióxido de carbono y agua, ambos gases a 298 K y 1 atm, calcula la entalpía estándar de formación del propano gas conocidas las de CO_2 y H_2O. (-110'5 kJ/mol)

11. Calcula la entalpía estándar de formación para el C_2H_5OH a partir de su entalpía de combustión para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, que es de -1370 kJ/mol a 25 °C y 1 atm, y utilizando los datos de entalpías de formación del dióxido de carbono y agua. (-274'4 kJ/mol)

12. Calcula el calor que desprende a presión constante la reacción de 1 g de hidrógeno según la reacción $2H_2(g)+O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)\ \mathit{\Delta} H = -484,0\,kJ$. (-121 kJ).

13. ¿Qué cantidad de calor se desprenderá al quemar 25 litros de hidrógeno en condiciones estándar, suponiendo que se condensa todo el vapor de agua producido en la reacción $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ si la $\mathit{\Delta} H^o$ es $-572\,kJ$? (-292 kJ).

14. Calcula la entalpía de formación del acetaldehido líquido ($CH_3CHO(l)$) sabiendo que su entalpía de combustión es -1170 kJ/mol y que las entalpías de formación del $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son respectivamente -393 y -286 kJ/mol. (-188 kJ/mol).

15. Calcula la entalpía de formación del óxido de hierro (III)(s) a partir de los siguientes datos: $3C(s) + 2Fe_2O_3(s) \rightarrow 4Fe(s) + 3CO_2(g)\ \mathit{\Delta} H^o = 460\,kJ$ y $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ \mathit{\Delta} H^o = -394\,kJ$. (-821 kJ/mol).

16. El calor de combustión del azúcar, $C_6H_{12}O_6(s)$ (M=180,16 g/mol) es 15,7 kJ/g, el calor de combustión del etanol, $C_2H_5OH(l)$ (M=46,7 g/mol) es 29,8 kJ/g. Calcula el calor de reacción de la reacción de fermentación $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$. (-45,19 kJ/mol).

17. Las entalpías estándar de formación del oxígeno y nitrógeno atómicos son, respectivamente, 249 y 473 kJ/mol. ¿Cual es la energía de disociación del enlace doble del $O_2(g)$ y del enlace triple del $N_2(g)$. (498 y 946 kJ/mol respectivamente)

18. Calcula la energía de enlace N-O consultando los valores de $\Delta H_f^o(NO)$ y las energías de enlace EE(O=O) y EE(N≡N). (R:626,7 kJ)

Termodinámica

Datos: $R = 8,31\, J/mol \cdot K$; consultar la tabla (2.3) de datos termodinámicos para obtener las entalpías de formación y las entropías estándar de las sustancias.

19. Calcula ΔE^o de la reacción de 1 mol de etano C_2H_6 que arde en presencia de un exceso de oxígeno para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ (consulta la tabla de entalpías de combustión). (R: -1553,6 kJ).

20. Calcula el calor liberado a volumen constante al quemarse 5 g de butano según la reacción ajustada $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l))$ sabiendo que la entalpía de combustión en condiciones estándar es del butano es de -2876,9 kJ/mol. (R: -247,25 kJ).

21. La combustión del etino gaseoso C_2H_2 para dar agua líquida y dióxido de carbono desprende 1295,9 kJ/mol a volumen constante y 25ºC. Calcula la entalpía de combustión del etino en condiciones estándar. (R: -1299,6 kJ/mol).

22. Señala el de mayor entropía de entre cada pareja:

    a) una baraja en un paquete o las mismas cartas extendidas sobre una mesa,
    b) dióxido de carbono, agua, compuestos de nitrógeno y minerales o el árbol crecido a parir de ellos,
    c) una sustancia sólida o la misma sustancia en disolución,
    d) agua líquida o agua gas, a 100ºC,
    e) un mol de XeO_4 sólido o 1 mol de Xe gaseoso más 2 moles de O_2 gaseoso.

23. Predice el signo de variación de entropía en las siguientes reacciones: a) $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$; b) $Mg(s) + CL_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$; c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$.

24. Indica en cada caso, justificando cualitativamente, cual de los sistemas indicados poseerá mayor entropía:

    a) un mol de hielo a 0ºC o un mol de agua a la misma temperatura,
    b) el cloruro amónico sólido o una disolución de NH_4Cl en agua,
    c) una bolsa con las piezas de un rompecabezas o dicho rompecabezas ya montado,

25. ¿Cómo será la variación de entropía de los procesos siguientes, positiva o negativa? ¿el grado de desorden aumenta o disminuye en cada caso?

    a) la evaporación de un mol de etanol (CH_3CH_2OH),
    b) $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$,
    c) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$,
    d) $BaCl_2 \cdot H_2O(s) \rightarrow BaCl_2(s) + H_2O(g)$,
    e) la dilución de una disolución de $NaCl$

26. ¿En qué condiciones son correctas las siguientes afirmaciones?:

    a) en un proceso espontáneo el sistema evoluciona hacia un estado de menor energía,
    b) en un proceso espontáneo la entropía del sistema aumenta.

27. Consulta la tabla (2.3) para obtener la variación de entropía asociada a cada una de las siguientes reacciones a 25ºC:

    a) $C(s, grafito) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
    b) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$
    c) $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$
    d) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g)$

    (R: a) 2,9 ; b) -138,3; c) 289,8; d) 166,3 J/K).

28. Determina la ΔS^o del sistema:

    a) $S(s, rombico) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
    b) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$
    c) $P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$
    d) $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$

    (R: a) 11,1; b) 24,7; c) -875; d)-549,4 J/K).

29. Señala la afirmación correcta para el proceso $C(s) + O_2(g) \leftrightarrow CO_2(g)$ a una temperatura dada y en unas condiciones dadas en las que ΔG es -42 kJ/mol: a) el sistema está en equilibrio, b) se formará $CO_2(g)$ espontáneamente, c) se descompondrá espontáneamente el $CO_2(g)$.

30. Señala qué enunciados son correctos: a) en todos los procesos espontáneos, los sistemas tienden al mínimo de energía, b) en todos los procesos espontáneos, los sistemas tienden al máximo de entropía, c) todos los procesos espontáneos son exotérmicos, d) las reacciones con ΔH^o positivo y ΔS^o positivo nunca pueden ser espontáneas.

31. Calcula la variación de entalpía, de entropía y de energía libre estándar para la reacción $Fe_2O_3(s) + 3C(s, grafito) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g)$, a partir de datos tabulados. ¿Es espontánea la reacción a 25 ºC? Determina si la variación de entalpía y la de entropía trabajan a favor o en contra de la espontaneidad o no de la reacción, ¿cual de ellos domina? (R: 330,8 kJ, no es espontánea, domina el factor entálpico).

32. Calcula la variación de energía libre estándar de la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$. ¿Es espontánea en el sentido en el que se ha escrito? ¿qué factor domina más, el término de entalpía o el de entropía? (R: -190,56 kJ, es espontánea, la de entalpía).

33. Calcula el valor de ΔG^o para cada una de las siguientes reacciones y determina cuales son espontáneas a temperatura estándar (consulta la tabla):

    a) $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$
    b) $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$
    c) $CH_4(g) + CCl_4(l) \rightarrow 2CH_2Cl_2(l)$

    (R: a) -2074 kJ, si; b) 4,7 kJ, no; c) -30,1 kJ, si)

34. Calcula la variación de energía libre estándar para cada una de las siguientes reacciones y la temperatura de equilibrio:

    a) $2NaF(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s) + F_2(g)$
    b) $2NaBr(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s) + Br_2(l)$
    c) $PbO_2(s) + 2Zn(s) \rightarrow Pb(s) + 2ZnO(s)$
    d) $Al_2O_3(s) + 2Fe(s) \rightarrow 2Al(s) + Fe_2O_3(s)$

    (R: a) 317,6 kJ, no; b) -70,34 kJ, si; c) d))

35. La síntesis del amoníaco tiene lugar según la ecuación $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$. Calcula ΔG^o en condiciones estándar, sabiendo que $\Delta G^o_f(NH_3(g)$ = -16,63 kJ/mol. ¿Es una reacción espontánea en dichas condiciones? ¿Cual es el valor de ΔG^o para la reacción inversa? (-33,26 kJ; si; 33,26 kJ).

36. Calcula ΔG^o para la reacción de combustión del metano (se obtiene agua líquida) sabiendo que $\Delta G^o_f(CH_4(g)$ = -50,79 kJ/mol, $\Delta G^o_f(CO_2(g)$ = -394,38 kJ/mol, $\Delta G^o_f(H_2O(l)$ = -237,19 kJ/mol. ¿Es esta reacción espontánea en condiciones estándar?. (-817,97 kJ; si).

2.6. PAU: Problemas y cuestiones

Problemas

1. Sabiendo que el calor de combustión del propano $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ a presión constante y temperatura de 25ºC es -2218'8 kJ/mol, calcula:

   a) La variación de energía interna, en kJ/mol.

   b) La entalpía de formación estándar del agua líquida.

   Datos: $\Delta H_f^o(CO_2 g) = -393'5 kJ/mol$; $\Delta H_f^o(C_3H_8 g) = -103'8 kJ/mol$;$R = 8'31 J/mol \cdot K$

2. El etano se obtiene por hidrogenación del eteno a partir de la reacción:

   $$CH_2 = CH_2(g) + H_2 \Leftrightarrow CH_3 - CH_3(g) \qquad \Delta H^o = -137kJ$$

   a) Calcula la energía del enlace C=C teniendo en cuenta que las energías de los enlaces C-C, H-H y C-H son respectivamente 346, 391 y 413 kJ/mol.

   b) Razona cuales serían las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para obtener un elevado rendimiento en la producción del etano.

3. El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción:

   $$CO(g) + 2H_2 \rightarrow CH_3OH(g)$$

   Teniendo en cuenta las siguientes reacciones termoquímicas:

   $$\begin{array}{rll} CO(g) + 1/2O_2(g) & \rightarrow CO_2(g) & \Delta H_1 = -283'0kJ \\ CH_3OH(g) + 3/2O_2(g) & \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) & \Delta H_2 = -764'4kJ \\ H_2(g) + 1/2O_2(g) & \rightarrow H_2O(l) & \Delta H_3 = -285'8kJ \end{array}$$

   Calcula:

   a) El cambio de entalpía para la reacción de obtención del metanol a partir de $CO(g)$ y $H_2(g)$, indicando si la reacción absorbe o cede calor.

   b) ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la síntesis de 1 kg de metanol?

   Datos: Masas atómicas: H=1; C=12; ==16.

4. El ácido acético (CH_3COOH) se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

   a) Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.

b) Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

Datos: Entalpía de formación: metanol = -238 kJ/mol; ácido acético = -485 kJ/mol; monóxido de carbono = -110 kJ/mol. Masas atómicas: H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

5. Las entalpías de combustión en condiciones estándar, ΔH^o, del eteno $C_2H_4(g)$ y del etanol $C_2H_5OH(l)$ valen -1411 kJ/mol y -764 kJ/mol, respectivamente. Calcula:

a) La entalpía en condiciones estándar de la reacción:

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_3CH_2OH(l)$$

b) Indica si la reacción es exotérmica o endotérmica.

c) La cantidad de energía que es absorbida o cedida al sintetizar 75 g de etanol a partir de eteno y agua.

Datos: Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

6. El butano (C_4H_{10}) es un compuesto que puede experimentar una reacción de combustión:

a) Formular la reacción y ajustarla estequiométricamente.

b) Calcular el calor (en kcal) que puede suministrar una bombona de butano que contiene 4 kg de butano.

c) Calcular el volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, que será necesario para la combustión de todo el butano contenido en la bombona.

Datos: masas atómicas C:12; O:16; H:1. $\Delta H_f^o C_4H_{10}(g) = -1125\, kJ/mol$ $\Delta H_f^o H_2O(l) = -286\, kJ/mol$ $\Delta H_f^o CO_2(g) = -394\, kJ/mol$.

7. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ \Delta H^o = -393,5\ kJ$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ \Delta H^o = -285,8\ kJ$$
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ \Delta H^o = -890\ kJ$$

a) calcular la variación de entalpía en la reacción de formación del metano.

b) calcular los litros de dióxido de carbono medidos a 25 °C y 1 atm de presión, que se producen al quemar 100 g de metano. ¿Qué cantidad de calor se intercambia en esta reacción?

8. Considerar la reacción de descomposición del trióxido de azufre, $SO_3(g)$, en dióxido de azufre, $SO_2(g)$, y oxígeno molecular:

a) calcular la variación de entalpía de la reacción e indicar si absorbe o cede calor.

b) si la variación de entropía de la reacción (por mol de SO_3 descompuesto) vale 94,8 $J \cdot K^{-1} mol^{-1}$, predecir si la reacción es espontánea a 25ºC y 1 atm de presión.

c) calcular la temperatura a la que $\Delta G^o = 0$.

Datos: $\Delta H_f^o[SO_3(g)] = -395,18\, kJ/mol$, $\Delta H_f^o[SO_2(g)] = -296,06\, kJ/mol$.

9. Dadas las reacciones:

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Na(g) + Cl(g)\ \Delta H = +230\ kJ$$
$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)\ \Delta H = +147\ kJ$$
$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s)\ \Delta H = -411\ kJ$$

a) calcula la variación de entalpía para la reacción $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$.

b) calcula la cantidad de energía intercambiada en forma de calor al formarse 100 g de $NaCl(s)$ según la reacción del apartado anterior,

c) calcula la entalpía de formación de $NaCl$ expresándola en kJ/mol y en J/g. Datos: masas atómicas: Na=23; Cl=35,5.

10. Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, $NH_4Cl(s)$, se disocia completamente en amoníaco, $NH_3(g)$, y cloruro de hidrógeno, $HCl(g)$. Calcular:

a) La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.

b) La cantidad de energía en forma de calor que absorberá o cederá la descomposición de 87 g de $NH_4Cl(s)$ de una pureza del 79 %.

c) Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 litros de volumen, ¿cual será la presión en su interior al finalizar la reacción?

Datos.- Masas atómicas: H: 1, N: 14, Cl:35,5. R=0,082 atm L mol^{-1} K^{-1}. $\Delta H_f^o[NH_4Cl(s)] = -315,4\, kJ/mol$ $\Delta H_f^o[NH_3(g)] = -46,3\, kJ/mol$ $\Delta H_f^o[HCl(g)] = -92,3\ kJ/mol$

11. El trinitrotolueno (TNT) $C_7H_5(NO_2)_3$ es un explosivo muy potente que presenta como ventaja frente a la nitroglicerina su mayor estabilidad en caso de impacto. La descomposición explosiva del TNT se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$2C_7H_5(NO_2)_3(s) \rightarrow 7C(s) + 7CO(g) + 3N_2(g) + 5H_2O(g)$$

a) calcula el calor producido al «explotar» 2,27 kg de TNT

b) calcula el volumen total (en litros) ocupados por los gases liberados en dicha explosión a 500ºC y 740 mmHg.

Datos.- Masas atómicas H: 1, C: 12 , O: 16, N=14. $R = 0,082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} mol^{-1}$; 1 atm= 760 mmHg. $\Delta H_f^o[TNT(s)] = -364,1\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[CO(g)] = -110,3\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[H_2O(g)] = -241,6\ kJ/mol$

12. La mezcla constituida por hidracina, N_2H_4, y tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4, se utiliza en la propulsión de cohetes espaciales, ya que el extraodinario volumen gaseoso generado en la reacción genera el impulso al expeler los gases desde la cámara del cohete. La reacción ajustada es la siguiente:

$$3N_2H_4(l) + N_2O_4(g)) \rightarrow 4N_2(g) + 2H_2(g) + 4H_2O(g)$$

a) calcula la variación de entalpía estándar $\Delta H^o_{reaccion}$ para la reacción anterior, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.

b) ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá cuando reaccionen 4500 g de hidracina con la cantidad adecuada de N_2O_4?

c) si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 800ºC y 740 mmHg, ¿cual será el volumen que ocuparían los gases producto de la reacción?

Datos.- Masas atómicas H: 1, O: 16, N=14. $R = 0,082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} mol^{-1}$; 1 atm= 760 mmHg. $\Delta H_f^o[N_2H_4(l)] = 50,63\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[N_2O_4(g)] = 9,16\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[H_2O(g)] = -241,82\ kJ/mol$.

13. El propano $C_3H_8(g)$, es un hidrocarburo que se utiliza habitualmente como combustible gaseoso. En un reactor de 25 L de volumen mantenido a una temperatura constante de 150ºC se introducen 17,6 g de propano y 72 g de oxígeno $O_2(g)$. La reacción de combustión de inicia mediante una chispa eléctrica. Calcula:

a) la cantidad (en gramos) de vapor de agua obtenida depués de finalizar la reacción de combustión del propano (0,7)

b) la cantidad de energía en forma de calor que se liberará como consecuencia de la reacción de combustión anterior (0,7)

c) la presión total en el interior del reactor depués de que haya finalizado la reacción (0,6).

Datos.- Masas atómicas H: 1, O: 16, C=12. $R = 0,082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} mol^{-1}$. $\Delta H_f^o[C_3H_8(g)] = -103,8\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[CO_2(g)] = -393,5\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[H_2O(g)] = -241,82\ kJ/mol$.

14. El octano $C_8H_{18}(l)$ es un hidrocarburo líquido de densidad 0,79 kg/l y es el componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta las entalpías de formación estándar que se dan al final del enunciado, calcul:

a) la entalpía de combustión del octano líquido en condiciones estándar,

b) la cantidad en litros de octano que se necesitan para producir 10^6 J de energía en forma de calor,

c) el volumen de octano que debe quemarse para fundir 1 kg de hielo si la entalpía de fusión del hielo es +6,01 kJ/mol.

Entalpías de formación estándar: $\Delta H_f^o[CO_2(g)] = -395,5\ kJ/mol$, $\Delta H_f^o[H_2O(l)] = -285,8\ kJ/mol$ y $\Delta H_f^o[C_8H_{18}(l)] = -249,9\ kJ/mol$

15. El etanol, $CH_3CH_2OH(l)$, está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, $C_8H_{18}(l)$, componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión, tanto del etanol como del octano, da lugar a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, calcula:

a) La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y la correspondiente a la combustión de 1 mol de octano.(0,6 puntos)

b) La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárela con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano. (0,7 puntos)

c) La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO_2 que se produce. (0,7 puntos)

Datos: $\Delta H_f^o[CH_3CH_2OH(l)] = -277,7kJmol^{-1}$; $\Delta H_f^o[C_8C_{18}(l)] = -250,1kJmol^{-1}$; $\Delta H_f^o[CO_2(g)] = -393,5kJmol^{-1}$; $\Delta H_f^o[H_2O(l)] = -285,8kJmol^{-1}$; Masas atómicas: H: 1; C: 12; O: 16.

16. En la combustión de 9,2 g de etanol $C_2H_6O(l)$, a 25ºC se desprenden 274,1 kJ, mientras que en la combustión de 8,8 g de etanal $C_2H_4O(l)$, a 25ºC se desprenden 234,5 kJ. En estos procesos de combustión se forman $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ como productos.

a) Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y a la del etanal. (0,6)

b) Calcula el calor desprendido en la combustión de un mol de etanol así como en la combustión de 1 mol de etanal. (0,6)

c) Mediante reacción con oxígeno (g) el etanol (l) se transforma en etanal (l) y $H_2O(l)$. Calcula ΔH^o para la transformación de 1 mol de etanol (l) en etanal (l). (0,8)

Datos: Masas atómicas.- H: 1; C: 12; O: 16.

17. En 1947 unn barco cargado de fertilizante a base de nitrato amónico, NH_4NO_3, estalló en Texas City (Texas, USA) al provocarse un incendio. La reacción de descomposición explosiva del nitrato amónico se puede escribir según:

$$2NH_4NO_3(s) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g) + 4H_2O(g)$$

Calcula:

a) el volumen total en litros de los gases formados por la descomposición de 1000 kg de nitrato amónico, a la temperatura de 819 ºC y 740 mmHg. (1 punto)

b) la cantidad de energía en forma de calor que se desprende en la descomposición de 1000 kg de nitrato amónico. (1 punto)

Datos: masas atómicas.- H=1; N=14; O=16; R=0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; 1 atmósfera = 760 mmHg; $\Delta H_f^o[NH_4NO_3(s)] = -366,0\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^o[H_2O(g)] = -241,82\ kJ \cdot mol^{-1}$.

18. La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que a efectos prácticos consideraremos que está constituida únicamente por octano, $C_8H_{18}(l)$. La combustión de un hidrocarburo produce agua y dióxido de carbono. Se queman completamente 60 L de octano. Calcula:

    a) El volumen de aire, en m^3, que se necesitará, medido a 765 mmHg y 25 °C, para llevar a cabo esta combustión. (1 punto).

    b) La masa de agua, en kg, producida en dicha combustión. (0,5 puntos)

    c) El calor que se desprende. (0,5 puntos)

    Datos: El aire contiene un 21 % en volumen de oxígeno. Densidad del octano: 0,8 g/ml. 1 atm = 760 mmHg. R= 0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Masas atómicas: H: 1; C: 12; O: 16. Entalpías de formación estándar, ΔH_f^o: $CO_2(g) = -393,5\ kJ \cdot mol^{-1}$; $H_2O(l) = -285,8\ kJ \cdot mol^{-1}$; $C_8O_{18}(g) = -249,8\ kJ \cdot mol^{-1}$.

19. La reacción de la hidracina, N_2H_4, con el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se usa en la propulsión de cohetes. La reacción ajustada que tiene lugar es la siguiente:

$$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(g)\ \Delta H = -642,2\ kJ$$

    a) Calcula la entalpía de formación estándar de la hidracina. (0,8 puntos)

    b) Calcula la el volumen total, en litros, de los gases formados al reaccionar 320 g de hidracina con la cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno a 600°C y 650 mmHg. (1,2 puntos)

    Datos: Masas atómicas: H = 1 ; N = 14 ; O = 16; R = 0,082 atm.L/mol.K ; 1 atmósfera = 760 mmHg. $\Delta H_f^o(kJ/mol)$:$\Delta H_f^o[H_2O_2(l)] = -187,8$; $\Delta H_f^o[H_2O(g)] = -241,8$.

Cuestiones

1. El óxido de calcio CaO se transforma en hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ tras reaccionar con agua. Calcula:

    a) El cambio de entalpía, en condiciones estándar, de la reacción anterior. Indica si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

    b) La cantidad de energía en forma de calor que es absorbida o cedida cuando 0'25 g de óxido de calcio se disuelven en agua.
    Datos: Masas atómicas: H: 1; O: 16; Ca: 40. $\Delta H_f^o[CaO(s)] = -634'3kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^o[Ca(OH)_2(s)] = -986'2kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^o[H_2O(l)] = -285'8kj \cdot mol^{-1}$

2. En la siguiente tabla se indican los signos de ΔH y de ΔS para cuatro procesos diferentes, razona en cada caso si el proceso seá o no espontáneo:

Proceso:	(I)	(II)	(III)	(IV)
signo ΔH:	-	+	-	+
signo ΔS:	+	-	-	+

3. La variación de entalpía de la reacción: $Ag_2O(s) \rightarrow 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$ es $\Delta H^o = 30,60kJ$. Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción viene dada por $\Delta S^o = 66,04\ JK^{-1}$, y suponiendo que ΔH^o y ΔS^o permanecen constantes con la temperatura, calcula:

    a) la variación de energía libre de Gibbs a 25 °C, indicando si la reacción será o no espotánea,

    b) la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.

4. El proceso de vaporización de un cierto compuesto A puede expresarse mediante la reacción química:$A(l) \leftrightarrow A(g)$. Teniendo en cuenta que para la reacción anterior $\Delta H^o = +38,0\ kJ/mol$ y $\Delta S^o = +112,9\ J/(K \cdot mol)$.

    a) Indica si la reacción de vaporización del compusto A es espontánea a 25°C (1)

    b) calcula la temperatura a la cual el A(l) s encuentra en equilibrio con el A(g) (1).

Capítulo 3

Sistema periódico y enlace químico

3.1. Sistema periódico

La composición de los compuestos radica en la distinta capacidad de combinación que presentan los elementos. Las diferencias de reactividad y capacidad de combinación deben estar relacionadas con las estructuras de los átomos, ya que determinan la forma en que mantienen unidos los diferentes átomos.

La primera tabla o sistema periódico fue elaborada con 60 elementos, conocidos en la época, por Mendeleev (Tobolsk-Siberia,1869), construida siguiendo una secuencia de masas atómicas y colocando verticalmente aquellos elementos que eran semejantes entre sí. Uno de los más importantes instrumentos de sistematización que disponen los químicos. Aprender cual es la forma general del sistema periódico y cuales son las posiciones de, al menos, los primeros 20 elementos, es esencial para comprender la química.

La tabla está organizada en ocho columnas principales llamadas grupos y siete filas básicas llamadas periodos. Entre el segundo y tercero grupo principal se encuentran los elementos de transición organizados en diez columnas así como las tierras raras (actínidos y lantánidos) que ocupan catorce columnas.

Una de las clasificaciones más amplia y útil del sistema periódico es la que resulta de dividir a los elementos en metálicos y no metálicos.

Los elementos clasificados como metales tienen las siguientes propiedades físicas características:

- son buenos conductores del calor y de la electricidad
- tienen elevada reflectividad y brillo característico
- son dúctiles y maleables
- con excepción del Hg (Cs y Fr también) son sólidos a temperatura ambiente
- poseen el efecto termoiónico y fotoeléctrico.

Por el contrario los no metales se caracterizan porque:

- son malos conductores del calor y la electricidad
- no tienen reflectividad ni apariencia metálica
- pueden ser gases, líquidos o sólidos a temperatura ambiente
- en estado sólido son frágiles y se fracturan con facilidad
- no dan lugar ni al efecto termoiónico ni fotoléctrico.

Prácticamente ningún metal o no metal reúne todas las condiciones, de forma que existen excepciones como por ejemplo que el cromo es frágil o que el grafito conduce la electricidad.

El carácter es más metálico en el extremo izquierdo de la tabla y va disminuyendo hasta ser más no metálico en el extremo derecho. Los elementos que se encuentran en la línea divisoria entre el grupo de los metales y el de los no metales forman el conjunto de los semimetales. Los no metales, a pesar de ser pocos, son muy abundantes y sus compuestos muy importantes. La mayoría de los metales son escasos en la naturaleza y sus combinaciones carecen de importancia. Basta recordar que el oxígeno y silicio son los elementos más abundantes en la Tierra.

Los elementos que constituyen los grupos 1 y 2, 17 y 18, tienen unas semejanzas más acusadas que el resto de los grupos, de ahí que se haga referencia a sus propiedades como si se tratara de una familia cuyos nombres son respectivamente: alcalinos, alcalino-térreos, halógenos y gases nobles.

Los metales alcalinos Li, Na, K, Rb, Cs y Fr, a pesar de tener las características metálicas correspondientes son blandos y tienen puntos de fusión bajos. Su comportamiento químico viene caracterizado por sus reacciones con el hidrógeno, cloro y agua:

- reaccionan con el hidrógeno formando hidruros, de fórmula empírica MH:

$$2M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2MH(s)$$

- reaccionan con el cloro formando cloruros, sólidos incoloros de fórmula empírica MCl:

$$2M(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2MCl(s)$$

- reaccionan vigorosamente con el agua, desprendiendo hidrógeno y formando una disolución de hidróxido metálico, de fórmula empírica MOH:

$$2Na(s) + H_2O \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

Los metales alcalinotérreos Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra, son más duros que los alcalinos, funden a temperatura más elevada y son algo menos reactivos:

- las reacciones con el agua son más lentas:

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2(g)$$

- forman hidruros y cloruros de fórmulas empíricas MH_2 y MCl_2 respectivamente:

$$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s) \qquad M(s) + CL_2(g) \longrightarrow MCl_2$$

Los halógenos F, Cl, Br, I y At, los dos primeros gases , el bromo líquido y el yodo y astato sólidos a temperatura ambiente, estas diferencias físicas no impiden que químicamente los cuatro primeros tengan un comportamiento similar:

- están formados por moléculas diatómicas:

$$F_2 \qquad Cl_2 \qquad Br_2 \qquad I_2$$

- reaccionan con el hidrógeno para formar compuestos gaseosos muy solubles en agua:

$$HF \qquad HCl \qquad HBr \qquad HI$$

- reaccionan con los metales y forman haluros, fluoruro sódico, cloruro de potasio, bromuro de magnesio

$$NaF \qquad KCl \qquad MgBr_2$$

Los gases nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn son todos gases monoatómicos y bastante inertes. No obstante los más pesados llegan a formar fluoruros y óxidos: XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3.

3.1.1. Valencia

Es una propiedad que está relacionada con la posición de los elementos en la tabla siendo la valencia de un elemento un indicador de la capacidad de combinación con otros elementos. Se cuantifica por el número de átomos de hidrógeno con los que se combina.

El hidrógeno salvo raras excepciones siempre se combina con un átomo de cualquier otro elemento, se dice entonces que su valencia es 1. El oxígeno se combina con dos átomos de H, el nitrógeno con tres y el carbono con cuatro, por eso la valencia de cada uno de ellos es 2, 3 y 4 respectivamente.

Tras la consulta a la tabla (3.1) se deduce la siguiente regla: *Todos los elementos de un mismo grupo tienen la misma valencia.*

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Elemento	H							He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Valencia	1	2	3	4	3	2	1	0

Cuadro 3.1: Valencias de los elementos de los grupos principales.

El conocimiento de las valencias de los elementos permite obtener los subíndices de la fórmula empírica de una combinación binaria dada como A_aB_b ya que debe cumplirse la siguiente condición: $a \cdot$ valencia de A $= b \cdot$ valencia de B.

Por ejemplo para escribir la fórmula empírica de la combinación entre el nitrógeno e hidrógeno N_aH_b se resolvería la ecuación anterior $a\cdot$valencia de N $=$ $b \cdot$ valencia de H y como las valencias del N y del H son 3 y 1 respectivamente

se calcula fácilmente los subíndices $a = 1$ y $b = 3$ de la fórmula empírica del amoníaco NH_3.

No obstante las cosas no son tan sencillas como en el caso del amoníaco, sirva de ejemplo la combinación entre azufre y oxígeno para comprobarlo; con las valencias, normales, de ambos elementos la combinación resultante sería SO, sin embargo este óxido carece de la importancia de los otros dos SO_2 y SO_3 en los que el azufre se combina con las valencias 4 y 6, que la regla anterior no es capaz de pronosticar.

La valencia debe responder a una estructura interna de los átomos, es decir la organización o distribución de los electrones en la corteza atómica, ya que de ellos depende la capacidad de combinación. Un modelo sencillo que explica la valencia normal es el modelo de capas, al que se han ido añadiendo modificaciones de mayor o menor calado para explicar las anomalías como la del azufre por ejemplo.

3.1.2. El modelo de capas

Este modelo se basa en una imagen muy simple: que los electrones que rodean al núcleo se disponen en capas esféricas concéntricas en torno a él, siendo el número de capas igual al número del periodo en el que se halle el elemento.

Los átomos de los dos elementos del primer periodo, H y He, tienen una sola capa designada por n=1 con 1 e^- y 2 e^- respectivamente.

Los del segundo periodo, del Li al Ne, contienen 2 capas, una interna n=1 con 2 e^- y una más externa n=2 que se va completando a lo largo del periodo hasta llegar a 8 e^-.

Los átomos del periodo 3 tienen tres capas, dos internas n=1 y n=2 con 2 e^- y 8 e^- respectivamente, y una externa que completan hasta 8 e^- la tercera capa n=3.

Según este modelo de capas el oxígeno tendrá 2 capas por estar en segundo periodo con 2 y 6 e^- en cada una de ellas, y el azufre tres capas, con 2, 8 y 6 e^-; ambos elementos tienen la misma valencia normal y ambos tienen el mismo número de electrones e^- en su capa más externa, esta coincidencia permite llamar a la capa más externa como capa de valencia ya que en ella se encuentran los electrones que determinan la valencia del elemento y hacer la afirmación de que *los elementos del mismo grupo del sistema periódico tienen el mismo número de electrones en su capa de valencia.*

Una de las pruebas experimentales que confirman el modelo de capas es la regularidad de la energía de ionización de los elementos del sistema periódico que se muestra en la tabla (3.2).

La ionización de un átomo se consigue por medio de electrones que tienen la energía suficiente para penetrar en los átomos y chocar con los electrones más externos arrancándolos. Por ejemplo para ionizar 1 mol de átomos de hidrógeno hace falta que la energía suministrada sea de 1,31 MJ:

$$H(g) + e^- \rightarrow H^+ + 2e^- \; \Delta H = 1,31 \, MJ$$

Dicho de otra manera el electrón que incide en un átomo de hidrógeno debe poseer una energía cinética de $2'18 \cdot 10^{-18}$ J, valor que se deduce de dividir la

energía de ionización por el N_A.

Z	Elemento	EI ($\text{MJ}mol^{-1}$)	Capa	Z	Elemento	EI ($\text{MJ}mol^{-1}$)	Capa
1	H	1'31	1	11	Na	0'50	3
2	He	2'37	1	12	Mg	0'74	3
3	Li	0'52	2	13	Al	0'58	3
4	Be	0'90	2	14	Si	0'79	3
5	B	0'80	2	15	P	1'01	3
6	C	1'09	2	16	S	1'00	3
7	N	1'40	2	17	Cl	1'25	3
8	O	1'31	2	18	Ar	1'52	3
9	F	1'68	2	19	K	0'419	4
10	Ne	2'08	2	20	Ca	0'599	4

Cuadro 3.2: Energías de ionización de los 20 primeros elementos.

La fuerza electrostática disminuye con la inversa del cuadrado de la distancia, es por este motivo por el que los electrones de la capa de valencia están más débilmente unidos al núcleo, además los electrones de las capas más internas ejercen una repulsión de manera que la atracción del núcleo se ve disminuida también.

La importancia de los electrones de la capa de valencia obliga a distinguirlos del resto del átomo, es decir del núcleo y capas internas que juntos constituyen el **core** y que viene indicado por la diferencia de la carga positiva del núcleo y los electrones de las capas internas y que en la práctica coincide con la carga efectiva que atrae a los electrones de valencia. Con esto se consigue reducir el átomo a un core y una capa de valencia. Se deduce que los elementos del mismo grupo tienen el mismo core que, salvo las irregularidades que se dan del grupo II al III (entre el Be y B, y entre el Mg y Al), permite explicar la relación entre la energía de ionización de un elemento y su posición en la tabla mediante las siguientes tendencias:

1. la energía de ionización crece conforme se avanza a través de cualquier periodo, ya que la carga del core aumenta,

2. la energía de ionización disminuye al descender en cualquier grupo conforme aumenta la distancia al núcleo de los electrones de la capa de valencia.

Otra propiedad periódica es la afinidad electrónica de los elementos que se explica también con el modelo de capas.

La afinidad electrónica (EA) se define como la energía liberada (en la mayoría de los casos es una reacción exotérmica) en un proceso en el que un átomo capta un electrón según la siguiente ecuación:

$$X + e^- \rightarrow X^- \; \Delta H = -EA$$

Los valores de las afinidades electrónica que vienen dadas en la tabla (3.3), salvo excepciones presentan la tendencia de ir aumentando a lo largo de un periodo, lo que se justifica por el progresivo aumento de la carga del core siendo

H							
72'8							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	<0	27	122	<0	141	328	<0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	-14	43	134	72	200	349	<0
K	Ca				Se	Br	Kr
48	<0				195	324	<0
Rb	Sr				Te	I	Xe
47	<0				190	295	<0
Cs	Ba						
46	<0						

Cuadro 3.3: Afinidades electrónicas de los elementos ($kJmol^{-1}$)

en este caso más intensa la atracción electrostática.

Otra característica periódica de los elementos es su tamaño, aunque existe cierta dificultad práctica para medir los radios de los átomos aislados, es relativamente fácil hacerlo cuando forman moléculas. Experimentalmente se obtiene que la distancia entre los dos núcleos de la molécula de hidrógeno H-H es de 74 picómetros (1m=10^{12}pm), por lo que la mitad de esa distancia da una medida del radio atómico del hidrógeno.

H							
37							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
135	125	90	77	70	66	64	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
154	145	130	117	110	104	99	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
196	174	123	122	121	117	114	111
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
211	192	141	143	141	135	133	130

Cuadro 3.4: Radios atómicos.

La tendencia del tamaño de los átomos observada en la tabla 3.4 confirma de nuevo el modelo de capas puesto que:

1. los átomos se hacen más voluminosos conforme se desciende en un grupo, ya que al pasar de un periodo al siguiente se amplía en una capa más,

2. los átomos se hacen más pequeños a lo largo de un periodo, puesto que la carga del core aumenta de izquierda a derecha.

3.2. Enlace químico y estructuras de Lewis

La existencia de combinaciones atómicas tan conocidas como el H_2, H_2O, $NaCl$ nos hace pensar en que la fuerza que une a los átomos debe ser intensa y como ya se sabe son de naturaleza eléctrica entre núcleos atómicos y corteza electrónica. Por lo que es de esperar que los electrones de la capa de valencia sean los implicados en la aparición de esas fuerzas tan intensas que constituyen el enlace químico.

Lewis propuso una estructura para representar los átomos: su símbolo rodeado de puntos que representan cada uno de los electrones de valencia. De esa manera estableció una relación simple entre la valencia normal y el número de electrones de la capa de valencia, que en el caso de los grupos 1, 2, 13 y 14 coinciden, mientras que en los grupos 14, 15, 16 y 17 la valencia normal coincide con la diferencia entre 8 y el número de electrones de la capa de valencia.

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Número de electrones de la capa de valencia	1	2	3	4	5	6	7	8
Valencia	1	2	3	4	3	2	1	0
				·	··	··	··	··
Elemento del segundo periodo	Li·	·Be·	· · B ·	$\cdot C \cdot$	$\cdot N \cdot$	$\cdot O :$	$\cdot F :$	$: Ne :$
				·	·	·	··	··
Fórmulas empíricas de algunos compuestos típicos	LiCl	BeCl_2	BCl_3	CCl_4	NCl_3	Cl_2O	FCl	-

Cuadro 3.5: Estructura de Lewis de los átomos de los elementos de los grupos principales.

Esta relación junto con el hecho de que los gases nobles Ne y Ar tienen la capa de valencia con 8 electrones y como son elementos estables que no reaccionan prácticamente con ningún otro elemento, son la base de la regla del octeto: *En la formación de un compuesto, un átomo tiende a ganar, perder o compartir electrones hasta completar con ocho su capa de valencia.*

3.2.1. Compuestos iónicos

Para conseguir tener una configuración de octeto en la capa de valencia los átomos pueden perder o ganar electrones dando lugar a iones positivos y negativos respectivamente, siendo su atracción eléctrica la que permite la formación de una combinación iónica.

El sodio Na tiene la siguiente configuración electrónica 2, 8, 1, es decir 1 electrón en su capa de valencia, mientras que el cloro tiene 2, 8, 7 electrones, en su capa de valencia hay 7 electrones; en la formación de la sal cloruro de

sodio NaCl el átomo de sodio pierde 1 electrón que lo gana el cloro, aparecen los cationes de Na^+ y aniones cloruro Cl^-, con ello el sodio adquiere la configuración del neón y el cloro la configuración del argón. Esta reacción representada mediante estructuras de Lewis sería:

$$Na\cdot + \ \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \ \longrightarrow (Na^+)(\ :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- \ )$$

En la formación de combinaciones iónicas los elementos de los grupos principales forman frecuentemente los siguientes iones:

Li^+	Be^{2+}		N^{3-}	O^{2-}	F^-
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
K^+	Ca^{2+}				Br^-
Rb^+	Sr^{2+}				I^-
Cs^+	Ba^{2+}				

En la tabla anterior se observa que los iones del nitrógeno, oxígeno, flúor, sodio, magnesio y aluminio tienen la misma estructura de capas que el neón, 2 y 8 electrones; las especies químicas que cumplen este requisito se dice que son **isoelectrónicas**.

La valencia de un elemento que forma una combinación iónica coincide con la carga del ión, es decir que la carga del ión justifica la valencia que emanaba del modelo de capas.

3.2.2. Compuestos covalentes

En el caso de las combinaciones entre no metales, como por ejemplo el gas cloro Cl_2, el enlace no puede estar basado en la formación de iones, sin embargo cabe la posibilidad de compartir electrones para adquirir la configuración de octeto, una sugerencia que hizo Lewis en 1916. Según esto los átomos de cloro darían lugar a una molécula de cloro con un par de electrones en la zona de enlace, uno perteneciente a cada átomo, situada entre ambos llamado par enlazante, además de los seis electrones que rodean a cada cloro que forman tres pares llamados no enlazantes o solitarios.

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \ + \ \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \ \rightarrow \ :\underset{\cdot\ \cdot}{\overset{\cdot\ \cdot}{Cl}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

De igual forma se escriben las moléculas de metano, amoníaco y tetraclouro de carbono (tetracloro-metano) mediante estructuras de Lewis, simplificando el par enlazante por medio de un guión entre los átomos enlazados (los pares solitarios también pueden representarse mediante guiones):

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{H} & \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ & \mathrm{H} & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \cdot\cdot & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{N} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ & \mathrm{H} & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \overset{\cdot\cdot}{:\mathrm{Cl}:} & \\ & | & \\ :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}- & \mathrm{C} & -\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \\ & | & \\ & \underset{\cdot\cdot}{:\mathrm{Cl}:} & \end{array}$$

En la molécula de amoníaco el nitrógeno tiene un par solitario y está rodeado de tres pares enlazantes que hacen un total de 8 electrones, en la de tetracloruro de de carbono el átomo de carbono está rodeado de cuatro pares enlazantes mientras que cada átomo de cloro tiene cuatro pares también pero uno solo enlazante y el resto solitarios, y los átomos de hidrógeno solo tienen un par enlazante.

La valencia de los no metales en las combinaciones covalentes coincide con el número de electrones que faltan para completar con ocho la capa de valencia; es decir es igual a 8 menos el número de electrones de la capa de valencia.

Existen excepciones por defecto a la regla del octeto, una obvia es la del hidrógeno que sólo puede alcanzar dos electrones en su capa de valencia. Otra excepción la constituye el boro, por ejemplo en sus combinaciones con el fluor y carbono, BF_3 y BCl_3, solo alcanza los seis electrones en su capa de valencia. Una excepción por exceso a dicha regla la constituye, por ejemplo, el fósforo en la combinación PCl_5 ya que el fósforo tiene 10 electrones en su capa de valencia (cinco que tenía como átomo aislado y cinco que comparte con los átomos de cloro).

```
 ..          ..
:F ——B——  F:
 ..     |    ..
       :F:
        ..
```

Los compuestos covalentes también pueden formar iones que son llamados poliatómicos, este es el caso del trifluoruro de boro que cuando reacciona con el ión fluoruro forma una molécula cargada negativamente llamada ión tetrafluoroborato, una reacción representada por $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$, o el del amoníaco que reacciona con el ión hidrógeno y forma el ión amonio según la reacción $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ y formando el ión amonio. La representación de Lewis de ambos iones poliatómicos es:

```
         ..     −              +
        :F:            H
 ..      |     ..      |
:F ——B——  F:  H——N——H
 ..      |     ..      |
        :F:            H
         ..
```

Los iones poliatómicos también forman combinaciones iónicas como lo hacen los iones monoatómicos, por ejemplo cloruro de amonio NH_4Cl o el tetrafluoroborato de potasio KBF_4.

Cabe la posibilidad también que se forme más de un par enlazante con el objeto de completar la capa de valencia con ocho electrones, apareciendo de esta manera enlaces dobles y triples. Ejemplos de compuestos con enlaces múltiples son el dióxido de carbono, eteno, etino y el nitrógeno entre los más conocidos:

```
:O:     H           H   H
 ||      \         /     \
 C        C ══ C          C ≡≡ C              :N≡≡N:
 ||      /         \            \
:O:     H           H            H
```

3.2.3. Electronegatividad

La electronegatividad es una propiedad de los elementos que indica la tendencia a atraer a los electrones de valencia. Es una propiedad que no puede medirse experimentalmente, sin embargo Pauling elaboró una escala cualitativa que muestra de nuevo, salvo excepciones, la tendencia a aumentar a lo largo de un periodo (aumenta la carga del core) y a disminuir a lo largo de un grupo (aumenta la distancia al core).

H							He
2,2							-
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,1	-
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1,0	1,2	1,3	1,7	2,1	2,4	2,8	-
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,9	1,0	1,8	2,0	2,2	2,5	2,7	3,1
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,9	1,0	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4

Cuadro 3.6: Eletronegatividad de los elementos de los grupos principales.

Es una propiedad importante y útil puesto que permite, con ciertas reservas, predecir el carácter iónico o covalente de la combinación; si la diferencia de electronegatividad de los elementos de una combinación es mayor o igual a 2 el enlace es iónico, por este motivo las combinaciones de los metales alcalinos y alcalinotérresos forman con los halógenos y los del grupo del oxígeno compuestos iónicos; cuando la diferencia de electronegatividad es inferior a 1 la combinación será covalente; mientras que si la diferencia está comprendida entre 1 y 2 es bastante incierto asegurar el tipo de combinación.

3.3. Ejercicios

1. Escribir las ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones en el caso de que se produzcan: magnesio con vapor de agua, azufre con hidrógeno, sodio con yodo, potasio con agua, hidrógeno con cloro.

2. Predecir la valencia normal de los siguientes elementos consultando la tabla: Ba, Cs, Ga, Te, Ar, Ge, Sb. Escribe las fórmulas empíricas de los compuestos que previsiblemente formarán por reacción con el hidrógeno. Idem con el oxígeno. Idem con el flúor.

3. Predice las fórmulas empíricas de los cloruros formados por los elementos del grupo 2 del sistema periódico.

4. Predice las fórmulas empíricas de los compuestos de los grupos 1 y 2 con el azufre. Idem con el nitrógeno.

5. Los elementos A, X, Y y Z forman los fluoruros AF_2, XF_3, YF_4, ZF. Identifica el grupo donde previsiblemente se encuentran A, X, Y y Z.

6. El óxido de indio contiene un 82,7 % en masa de indio. Este elemento se presenta en la naturaleza en menas que contienen óxido de cinc, ZnO, lo que hizo pensar que su fórmula empírica fuera InO. Calcula la masa atómica del indio a partir de esta hipótesis. Mendeleev sugirió que la fórmula era In_2O_3, calcula la masa atómica del indio según esta hipótesis.

7. ¿Qué quiere decir capa de valencia de un átomo? ¿Especifica el número de electrones de la capa de valencia del boro, de un halógeno, helio, magnesio.

8. Indica la carga del core de los siguientes átomos e iones: C, Mg, Mg^{2+}, Si, O, O^{2-} y S^{2-}

Energías de ionización

9. Explica el significado de energía de ionización e indica la tendencia de la misma de los elementos de un mismo periodo. ¿Cual es la tendencia entre los elementos de un mismo grupo? Razona ambas respuestas.

10. Ordena los siguientes elementos según los valores crecientes de sus energías de ionización: Ba, Cs, F, S, As.

11. Calcula la energía necesaria para convertir 10 g de sodio en iones Na^+ en fase gas (consulta la tabla 1).

12. Explica por qué la energía de ionización del helio es la mayor de entre los átomos neutros.

13. Indica la razón por la que los radios covalentes de los átomos disminuyen, en general, al avanzar hacia la derecha en cualquier periodo de la tabla. Y la razón por la que aumentan al descender por un grupo.

14. Indica el átomo de mayor radio de entre las siguientes parejas, sin consultar la tabla: F y Cl; B y C; C y Si; P y Al; Si y O.

15. Escribe los símbolos de Lewis para cada uno de los siguientes elementos: K, Ca, B, Sn, Sb, Te, Br, Xe, As y Ge.

16. Basándote en la regla del octeto y en la posición de los elementos en la tabla periódica, predice la carga del ión formado por cada uno de los siguientes elementos: Mg, Rb, Br, S, Al y Li.

17. Representar las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos iónicos: LiCl, Na_2O, AlF_3, CaS, MgBr_2.

18. Cuatro elementos tienen los siguientes símbolos de Lewis: A·, $\cdot \dot{\underset{\cdot}{D}} \cdot$, ·E·, $: \ddot{\underset{\cdot\cdot}{G}} \cdot$.
    - Indica a qué grupo pertenece cada uno de los elementos.
    - ¿Cuales de ellos cabe esperar que formen iones? ¿Cual debe ser la carga en cada caso?

19. Predecir la fórmula empírica del compuesto iónico formado por cada unos de los siguientes pares de elementos: Li y S, Ca y O, Mg y Br, Na y H, Al y I.

20. Predecir la fórmula empírica del compuesto iónico formado por cada uno de los siguientes pares de elementos: Ca y I, Be y O, Al y S, Ca y Br, Rb y Se, Ba y O.

21. ¿Cual es la fórmula empírica del compuesto formado por cada uno de los siguientes pares de iones?: NH_4^+ y PO_4^{3-}, Fe^{3+} y O^{2-}, Cu^+ y O^{2-}, Al^{3+} y SO_4^{2-}.

22. Escribe la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos: yoduro de bario, cloruro de aluminio, óxido de calcio, sulfuro sódico y óxido de aluminio.

23. ¿Cual es el símbolo de Lewis para cada uno de los siguientes átomos e iones? Señalar dos pares de especies isolectrónicas en esta lista: Ca, Ca^{2+}, Ne, O^{2-}, S^{2-}, Cl y Ar.

24. Representar las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas e iones: H_2, HCl, HI, PH_3, H_2S, Br^-, Na^+, SiF_4, C_3H_8 y F_2O.

25. Representar las estructuras de Lewis de los siguientes iones poliatómicos: NH_4^+, NH_2^-, H_3O^+, H_2F^+, PH_4^+ y BH_2^-.

Capítulo 4

Configuraciones electrónicas

4.1. Introducción a la Mecánica Cuántica

El interior del átomo sólo puede describirse desde la visión de la teoría cuántica y es por este motivo por el que una visión del átomo con unas órbitas definidas como el sistema solar o el modelo de capas necesita ajustes que den respuestas a las anomalías que se observan en las propiedades periódicas de los elementos.

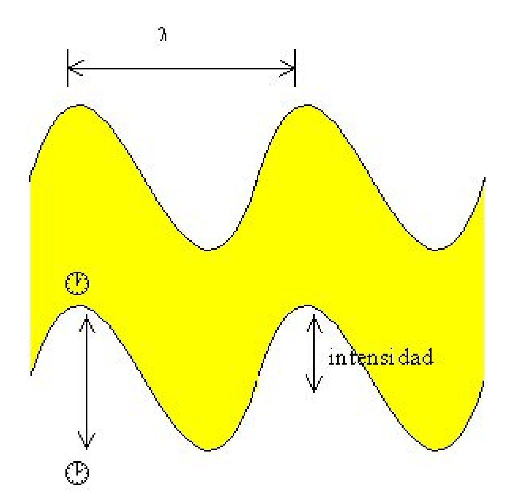
Cuadro 4.1: Fechas aproximadas de algunas teorías y experimentos importantes, 1881-1932.

1881	Michelson obtiene un resultado nulo para la velocidad absoluta de la Tierra
1884	Balmer halla una fórmula empírica para las rayas espectrales del hidrógeno
1887	Hertz produce ondas electromagnéticas comprobando la teoría de Maxwell y descubre accidentalmente el efecto fotoeléctrico
1887	Michelson repite su experimento con Morley, obteniendo de nuevo resultados nulos
1895	Röentgen descubre los rayos X
1896	Becquerel decubre la radiactividad nuclear
1897	J.J. Thomson mide el cociente e/m de los rayos catódicos, demostrando que los electrones son constituyentes fundamentales de los átomos
1900	Planck explica la radiación del cuerpo negro utilizando la cuantización de la energía en la que interviene una nueva constante $h = 6,626 \cdot 10^{-34}\, Js$
1900	Lenard investiga el efecto fotoeléctrico y halla que la energía de los electrones es independiente de la intensidad luminosa
1905	Einstein propone la teoría especial de la relatividad
1905	Einstein explica el efecto fotoeléctrico sugiriendo la cuantización de la radiación
1907	Einstein aplica la cuantización de la energía para explicar la dependencia de las capacidades térmicas de los sólidos con la temperatura

1908	Rydberg y Ritz generalizan la fórmula de Balmer para que se ajuste a los espectros de muchos elementos
1909	El experimento de la gota de Millikan muestra la cuantización de la carga eléctrica
1911	Rutherford propone el modelo nuclear del átomo basado en los experimentos de Geiger y Marsden de dispersión de la partícula alfa
1912	Friedrich y Knipping y von Laue hacen una demostración de la difracción de los rayos X en cristales, comprobando que los rayos X son ondas y que los cristales son estructuras regulares
1913	Bohr propone el modelo del átomo de hidrógeno
1914	Moseley analiza los espectros de rayos X utilizando el modelo de Bohr para explicar la tabla periódica en función del número atómico
1914	Franck y Hertz realizan un experimento demostrando la cuantización de la energía atómica
1915	Duane y Hunt demuestran que el límite de ondas cortas de los rayos X se determina mediante la teoría cuántica
1916	Wilson y Sommerfeld proponen reglas para la cuantización de los sistemas periódicos
1916	Millikan comprueba la ecuación fotoeléctrica de Einstein
1923	Compton explica la dispersión de los rayos X por los electrones como un choque de un fotón y un electrón y comprueba experimentalmente los resultados
1924	de Broglie propone que las ondas correspondientes a los electrones tienen una longitud de onda h/p
1925	Schrodinger desarrolla las matemáticas de la mecáncia ondulatoria del electrón
1925	Heisenberg inventa la formulación de la mecánica cuántica
1925	Pauli establece el principio de exclusión
1927	Heisenberg formula el principio de indeterminación
1927	Davisson y Germer observan la difracción de la onda de electrones en un monocristal
1927	G.P. Thomson observa la difracción de las ondas de los electrones en una lámina metálica
1928	Gamow, Condon y Gurney aplican la mecánica cuántica para explicar los periodos de desintegración alfa
1928	Dirac desarrolla la mecánica cuántica relativista y predice la existencia del positrón
1932	Chadwick descubre el neutrón
1932	Anderson descubre el positrón

4.1.1. Radiación electromagnética

Desde 1887 se tiene la certeza de que la velocidad de la luz c en el vacío es constante y tiene un valor aproximado de $3 \cdot 10^8$ m/s. Las propiedades de propagación de la luz la clasifican como una onda, ya que un movimiento ondulatorio transporta energía pero no masa. El fenómeno de la difracción de la luz, bien con un prisma o a través de una rendija estrecha, hace que se obtenga el espectro de la misma, que con la vista podemos observar solamente el rango



de la radiación visible (colores). Toda onda representa una perturbación que se propaga en el espacio, esta perturbación viene caracterizada por su intensidad, su repetición o frecuencia ν y la distancia que separa dos máximos de la perturbación denominada longitud de onda λ.

Todos los colores que se obtienen en el espectro de la luz tiene en común la misma velocidad, y cada uno tiene una frecuencia característica que está relacionada con su longitud de onda mediante la ecuación $\lambda = c/\nu$. Medidas precisas establecen que el ojo es sensible a la luz comprendida entre las frecuencias 428 (rojo) y 750 (violeta) THz (10^{12}Hz), de manera que por debajo de la frecuencia más baja se encuentra la radiación infrarroja (IR) y por arriba de la más alta la ultravioleta (UV). Referidos a la longitud de onda λ, los colores abarcan los siguientes intervalos: violeta de 400 a 424 nm, azul de 424 a 491 nm, verde de 491 a 575 nm, amarillo de 575 a 585 nm, naranja de 585 a 647 nm y rojo de 647 a 700 nm.

Una emisora de radio que emita en FM, como por ejemplo Radio Buñol, en una frecuencia de 107,9 MHz significa que la longitud de onda que transporta dicha información es de 2,78 m, una radiación invisible para el ojo humano, ya que se sitúa más allá de la zona infrarroja del espectro electromagnético de la luz.



4.1.2. Espectro del hidrógeno

Balmer encontró una expresión empírica para obtener las longitudes de onda λ de las líneas espectrales del hidrógeno situadas en el visible 656,28 (rojo),

486,13 y 434,05 (azul) y 410,17 (violeta):

$$\lambda = 364,6 \left[\frac{n^2}{n^2 - 4} \right] \qquad nm$$

donde n toma los valores enteros de 3, 4, 5 y 6, después de una simple transformación queda:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{364,6} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

4.1.3. Comportamiento corpuscular de la luz

Cuando la luz incide con la materia su comportamiento no puede ser explicado mediante ondas, pues parece comportarse como materia que interacciona con otra materia, dos experiencias confirmaron dicho comportamiento: el efecto fotoeléctrico y las reacciones fotoquímicas.

En 1905 Einstein propuso que la luz estaba compuesta de pequeños paquetes de energía, denominados cuantos de luz o fotones, siendo su energía proporcional a su frecuencia $E = h\nu$, de forma que cuando un fotoelectrón es arrancado de un metal su energía cinética sigue la siguiente ley:

$$E_c = h\nu - h\nu_0$$

donde ν_0 es la frecuencia umbral para poder extraer al electrón (energía umbral al multiplicarla por h), concibiendo la interacción como un choque elástico entre el fotón y el electrón, de manera que si la energía del fotón es superior a la energía necesaria para arrancar el electrón, esta diferencia respecto de la umbral es transformada en energía cinética E_c del electrón.

Los gases cloro e hidrógeno reaccionan muy lentamente a temperatura ambiente y en la obscuridad, sin embargo bajo la incidencia de una luz brillante reaccionan hasta de forma violenta, concretamente una luz verde azulada consigue dicha reacción fotoquímica.

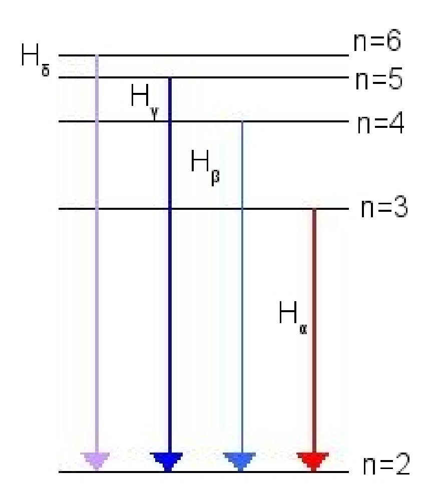
La energía de enlace de la molécula de cloro es de 243 kJ/mol, expresado por molécula se obtiene $4,035 \cdot 10^{-19}$J/molécula, al dividir por el N_A. Para que un fotón consiga romper ese enlace debe tener esa energía y recordando que $\lambda = \frac{hc}{E}$, se obtiene que la longitud de onda de la luz es de 493 nm (el límite entre el azul y verde se encuentra en 491 nm).

4.2. El átomo de hidrógeno

4.2.1. Explicación de los espectros del hidrógeno

La luz emitida en el espectro visible del hidrógeno se produce cuando el electrón salta de un nivel n superior a otro inferior emitiendo un fotón, y dado que estos niveles posibles están cuantizados las líneas espectrales quedan perfectamente definidas. Según el criterio de signo se considera negativa la energía perdida por el sistema el proceso anterior viene dado por la expresión siguiente:

$$E_f - E_i = -h\nu \qquad (4.1)$$



De la ecuación de Balmer y de la cuantización de la energía establecida por Planck se obtiene la energía en MJ por cada mol de electrones que cambien de un nivel al nivel n=2:

$$\begin{aligned} E_2 - E_n &= -N_A h\nu = N_A \frac{hc}{\lambda} = \\ & -6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \\ & \frac{4}{364,6} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] 10^9 \frac{nm}{m} 10^{-6} \frac{MJ}{J} = \\ & -1,312 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \frac{MJ}{mol} \end{aligned}$$

Los saltos del electrón en esta fórmula corresponden a aquellos cuyo nivel inferior energético es 2, y n mayor, pero los saltos pueden ser a niveles superiores y también al inferior. La anterior fórmula puede generalizarse para los niveles n y m:

$$E_n - E_m = -1,312 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \frac{MJ}{mol}$$

en el caso de que $n > m$ el electrón necesita energía ($E_n - E_m > 0$), y cuando $n < m$ el electrón desprende energía ($E_n - E_m < 0$). La serie espectral de Paschen en el ultravioleta se obtiene cuando n=1 y m=2, 3..., y la serie de Lyman en el infrarrojo se obtiene cuando n=3 y m=4, 5...

Cuando se ioniza el átomo de hidrógeno es como si el electrón saltara del nivel n=1 a $n = \infty$, se tendría que:

$$E_\infty - E_1 = -1,312 \left[\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right] = 1,312 \frac{MJ}{mol}$$

que coincide con la energía de ionización del hidrógeno, la que necesita el electrón que le aporten desde el exterior (de ahí que el signo sea positivo). Si se

considera que la E_∞ es nula puesto que el electrón es libre respecto del sistema atómico, la energía del nivel 1 es de -1,312 MJ/mol y para cualquier nivel su energía asociada es:

$$E_n = -1,312 \left[\frac{1}{n^2}\right] \frac{MJ}{mol} \tag{4.2}$$

El nivel energético n=2 tiene asociada una energía de -0,328 MJ/mol, n=3 de -0,1458 MJ/mol, etc. Se considera que el nivel energético inferior es el más estable y los otros menos estables, al primero se le conoce como estado fundamental y a los otros estados excitados.

4.2.2. Modelo de Bohr

De todo lo anterior se sabe que el electrón del átomo de hidrógeno puede ocupar niveles cuantizados de energía pero nada se dice de la geometría espacial, en cualquiera de sus estados fundamental o excitados. La respuesta fue dada por Bohr con su modelo atómico recogiendo las ideas de Planck y Einstein principalmente:

- el electrón gira en órbitas circulares estacionarias, en ellas no radia energía y se cumple la relación siguiente: $m\,v\,r = n\frac{h}{2\pi}$.
- el número de órbitas es limitado y cuando el electrón cambia de una a otra radia energía según la ecuación (4.1)
- cada órbita tiene una energía permitida que responde a la ecuación (4.2) siendo la órbita más próxima al núcleo la de mínima energía e identificada con el número n=1.

4.2.3. Configuraciones electrónicas

Un método alternativo a la ionización de átomos mediante el choque con eletrones es el de espectroscopía fotoelectrónica, que sustituye los electrones por fotones que chocan con los electrones de los átomos ionizándolos.

La energía cinética E_c de los electrones extraídos, la energía del fotón incidente $h\nu$ y la energía de ionización (EI) cumplen la igualdad siguiente:

$$EI = h\nu - E_c$$

Se puede medir con cierta precisión la velocidad de los fotoelectrones y la frecuencia de la luz utilizada, de manera que es relativamente fácil obtener la EI y por extensión la energía del nivel correspondiente al electrón extraído. Para el caso del He los electrones extraídos responden a una energía de ionización solamente que coincide con el hecho que los dos electrones ocupan la misma capa o nivel de energía; en el caso del Ne aparecen tres energías de ionización y tiene dos capas solamente, sacar a cualquiera de los dos electrones de la capa más interna cuesta la misma energía, pero para sacar a uno de los ocho de la segunda capa debe utilizarse dos niveles de energía; y para el Ar cinco, dado que tiene tres capas, para sacar uno de los ocho electrones de la tercera capa debe emplearse dos niveles de energía. La figura 4.2 ejemplifica lo anterior donde el

He		Ne		Ar	
				3p	-1’52
		2p	-2’07		
1s	-2’37			3s	-2’82
		2s	-4’68		
				2p	-24’1
				2s	-31’5
		1s	-84’0		
				1s	-309

Cuadro 4.2: Niveles de energía para los átomos de He, Ne y Ar determinados por espectroscopía fotoelectrónica (MJ/mol)

nombre de los subniveles s, p y d que responden a afilado (sharp), principal y difuso, derivan de la terminología de la espectroscopía.

De la tabla 4.3 se deduce la distribución electrónica o configuración de los elementos de los periodos 1, 2 y 3:

H	$1s^1$	Li	$1s^2 2s^1 = [He]2s^1$	Na	$1s^2 s^2 p^6 3s^1 = [Ne]3s^1$
		Be	$[He]2s^2$	Mg	$[Ne]3s^2$
		B	$[He]2s^2 2p^1$	Al	$[Ne]3s^2 3p^1$
		C	$[He]2s^2 2p^2$	Si	$[Ne]3s^2 3p^2$
		N	$[He]2s^2 2p^3$	P	$[Ne]3s^2 3p^3$
		O	$[He]2s^2 2p^4$	S	$[Ne]3s^2 3p^4$
		F	$[He]2s^2 2p^5$	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$
He	$1s^2$	Ne	$[He]2s^2 2p^6$	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$

En el caso del potasio y del calcio, las configuraciones siguen la misma pauta, sus electrones más externos están en el nivel 4s, sin embargo a partir del escandio se empieza rellenar el nivel 3d:

$$
\begin{array}{cc}
K & [Ar]4s^1 \\
Ca & [Ar]4s^2 \\
Sc & [Ar]3d^1 4s^2 \\
Ti & [Ar]3d^2 4s^2 \\
\ldots & \\
Zn & [Ar]3d^{10} 4s^2 \\
Ga & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1 \\
Ge & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2 \\
As & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3 \\
Se & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4 \\
Br & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5 \\
Kr & [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6
\end{array}
$$

Reglas generales:

1. En la capa n=1 solo hay una subcapa 1s, en la capa n=2 hay dos subcapas 2s y 2p, en la capa n=3 tres subcapas 3s, 3p y 3d. En general el número de subcapas de cualquier capa es igual al número cuántico n.

2. El número máximo de electrones que pueden ocupar la capa n=1 es 2 ($1s^2$), la capa n=2 es 8 ($2s^2 2p^6$). En general el número máximo de electrones en una capa es de $2n^2$.

3. El número máximo de electrones en una subcapa s es 2, en una p 6, en una d 10 y en una f 14 (f viene de fundamental).

4. A partir de la capa f, el nombre de las sucesivas capas sigue un orden alfabético: g, h...

4.3. Comportamiento ondulatorio de los electrones

La hipótesis de De Broglie basada en los fenómenos de difracción de los electrones consiste en considerar el electrón como una onda cuya longitud de onda viene dada por la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Esta visión del electrón plantea la situación contraria a la de la luz donde una onda es considerada también como partícula, aquí una partícula es considerada también como una onda. Parece que ya no tiene mucho sentido ver el electrón como una bolita que sigue una órbita determinada como decía Bohr.

En ese sentido Heisenberg enunció su principio de indeterminación o de incertidumbre:

$$\Delta x \ \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

que implica una grado de imprecisión en el conocimiento de los sistemas físicos, que se hace más evidente cuando se trata de sistemas atómicos.

Elemento	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
H	1'31						
He	2'37						
Li	6'26	0'52					
Be	11'5	0'90					
B	19'3	1'36	0'80				
C	28'6	1'72	1'09				
N	39'6	2'45	1'40				
O	52'6	3'04	1'31				
F	67'2	3'88	1'68				
Ne	84'0	4'68	2'08				
Na	104	6'84	3'67	0'50			
Mg	126	9'07	5'31	0'74			
Al	151	12'1	7'19	1'09	0'58		
Si	178	15'1	10'3	1'46	0'79		
P	208	18'7	13'5	1'95	1'06		
S	239	22'7	16'5	2'05	1'00		
Cl	273	26'8	20'2	2'44	1'25		
Ar	309	31'5	24'1	2'82	1'52		
K	347	37'1	29'1	3'93	2'38		0'42
Ca	390	42'7	34'0	4'65	2'90		0'59
Sc	433	48'5	39'2	5'44	3'24	0'77	0'63

Cuadro 4.3: Energía de ionización (MJ/mol)

Con todos estos experimentos, hipótesis, principios nació la teoría cuántica que permite calcular la probabilidad de que el electrón del átomo de hidrógeno se encuentre en un punto dado. Un electrón ya no se describe como una bolita que gira en torno al núcleo sino por medio de una nube de probabilidad cuya densidad es máxima allí donde lo es la probabilidad de encontrarlo y menor donde es inferior la posibilidad de encontrarlo, que recibe el nombre de orbital.

4.3.1. Principio de exclusión de Pauli: orbitales atómicos.

El experimento de Stern y Gerlach demostró que el movimiento de giro del electrón está cuantizado y puede tomar los valores s=1/2 y s=-1/2.

Pauli estableció que: un orbital solo puede representar a dos electrones y estos deben tener su spin opuesto. Enunciado que puede hacerse de otra manera: los electrones con el mismo spin deben situarse separados en el espacio mientras que los electrones de spin opuesto pueden ocupar la misma región del espacio.

Un orbital puede representarse mediante una caja en la que caben dos electrones simbolizados por flechas que indican el sentido de giro. Los orbitales s completos se representan mediante $\boxed{\uparrow\downarrow}$, mientras que los orbitales p completos donde hay seis electrones existen tres orbitales: $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$.

Cuando los niveles no están completos se aplica la regla de Hund que estable-

ce que en la configuración electrónica de mínima energía (estado fundamental) los electrones que ocupan el mismo nivel de energía se sitúan tan separados como sea posible, es decir, ocupan orbitales diferentes y tienen el mismo spin. Aplicando esta regla a las configuraciones del oxígeno y nitrógeno mediante cajas que representan los orbitales serían:

N $1s^2 2s^2 2p^3$ [↑↓] [↑↓] [↑|↑|↑]

O $1s^2 2s^2 2p^4$ [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑].

En resumen cada electrón viene representado por una terna de cuatro números cuánticos:

- principal $n = 1, 2, ..$ que define el tamaño y energía del orbital,
- azimutal $l = 0...n - 1$ que define la forma o excentricidad del orbital,
- magnético $m = -l..,0... + l$ define la orientación espacial y
- de spín $s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ define el sentido de giro del electrón

estos números cuánticos permiten otro enunciado del principio de Pauli: la terna de cuatro números cuánticos no puede coincidir para dos electrones pertenecientes al mismo átomo. Por ejemplo la terna de números cuánticos del electrón desapareado del flúor está formada por n=2, l=1, m=+1, s=+1/2 mientras que las de los dos electrones de la primera capa son n=1, l=0, m=0, s=-1/2 y n=1, l=0, m=0, s=+1/2.

Las orbitales presentan diferentes geometrías, mientras que los orbitales s son esféricos los orbitales p y d son más complicados y vienen descritos en la figura (4.3.1) tanto su geometría como su orientación espacial.

4.4. Enlace covalente

El nuevo modelo atómico comporta un mayor conocimiento sobre el enlace covalente mejorando y completando la teoría de Lewis. En este sentido aparecen dos teorías sobre el enlace de átomos para formar moléculas, una de ellas considera la molécula como un sistema ya formado donde los electrones no pertenecen a los átomos individuales y su representación se hace mediante orbitales moleculares por lo que recibe el nombre de teoría de los orbitales moleculares (TOM), y la otra considera que los orbitales enlazantes de la molécula se forman a partir del solapamiento de los orbitales atómicos y por tanto localizados en el espacio entre los restos atómicos, su nombre es la teoría del enlace de valencia (TEV) y será el que se utilizará básicamente.

4.4.1. Teoría de los orbitales moleculares.

Esta teoría representa a los electrones de la molécula mediante orbitales moleculares; una teoría que demuestra que la combinación de dos orbitales atómicos da lugar a dos orbitales moleculares, uno de ellos de menor energía que la de los orbitales atómicos iniciales llamado orbital molecular enlazante y otro de mayor energía, que es el orbital antienlazante.

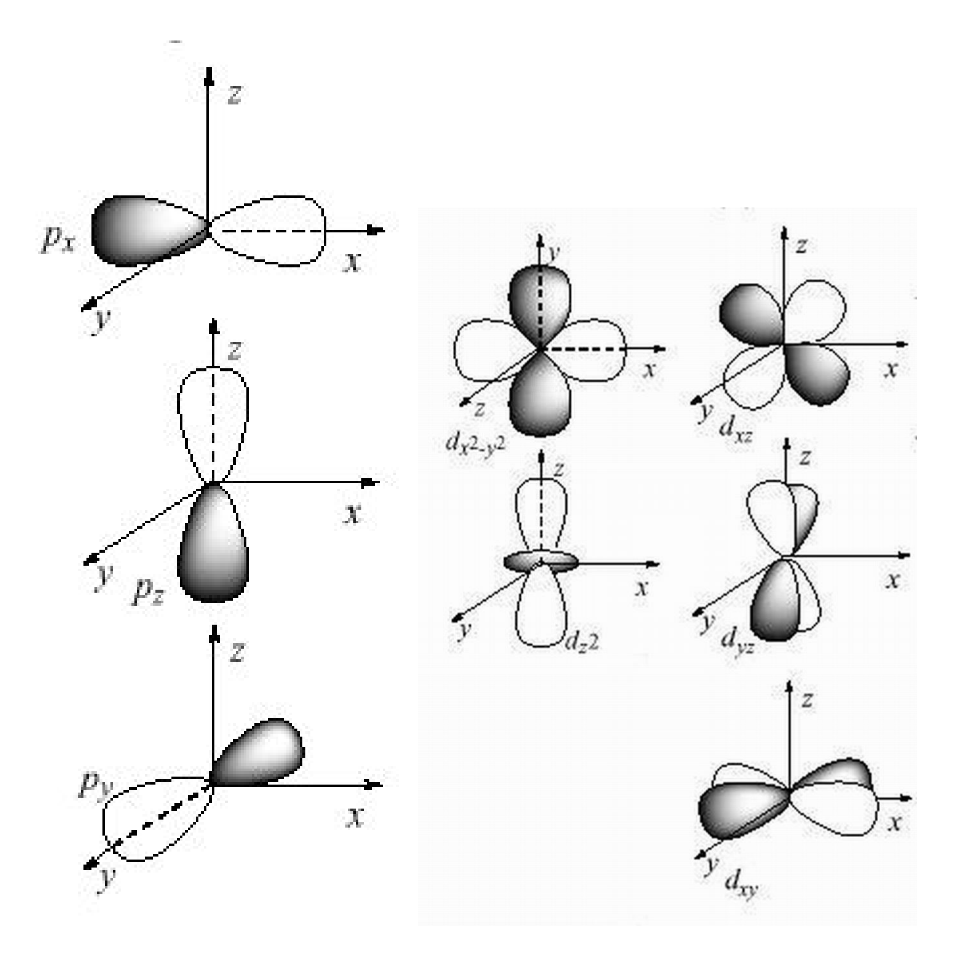


Figura 4.1: Orbitales p y d.

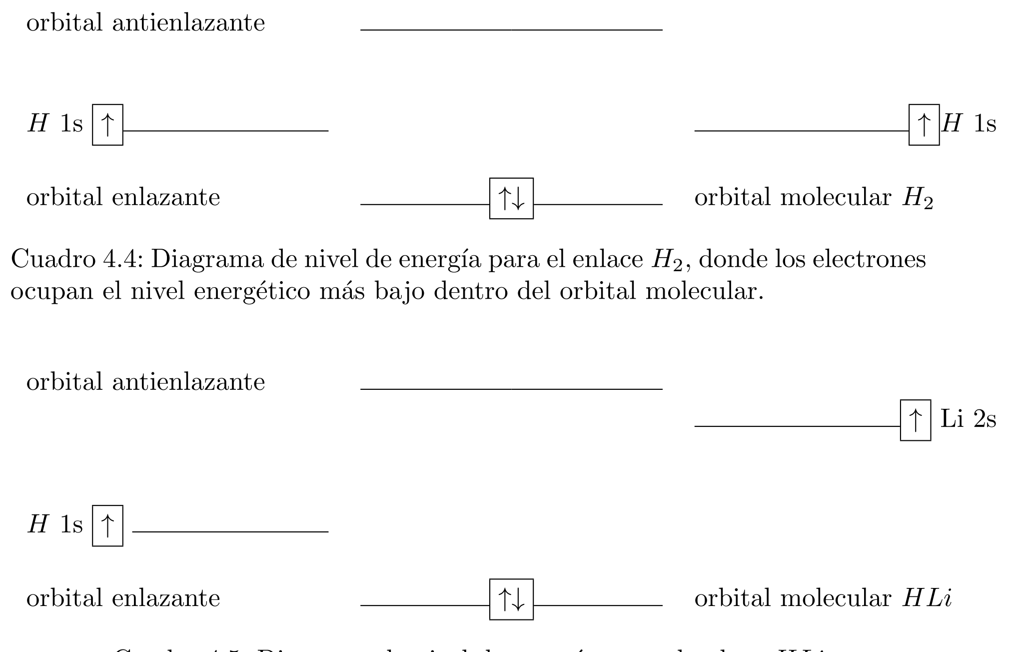
En el caso de la molécula de hidrógeno formada a partir de dos átomos, cada electrón ocupa su orbital atómico y cuando se enlazan completan el orbital molecular enlazante:

Cuando se trata de moléculas heteroatómicas como el hidruro de litio el orbital molecular se forma con los electrones desapareados de los orbitales 1s y 2s:

Los orbitales moleculares s-s son designados por σ_s y los orbitales moleculares s-p por σ_{sp}.

Los orbitales moleculares p-p pueden ser de dos tipos, debido a la forma lobulada del orbital el solapamiento puede ser frontal o lateral, los primeros se designan por σ_p y los segundos por π.

La designación de todos los orbitales antienlazantes se hace colocando un asterisco como superíndice σ^*, π^*.



Cuadro 4.4: Diagrama de nivel de energía para el enlace H_2, donde los electrones ocupan el nivel energético más bajo dentro del orbital molecular.

Cuadro 4.5: Diagrama de nivel de energía para el enlace HLi

4.4.2. Teoría del enlace de valencia.

El enlace entre átomos se da cuando los orbitales atómicos están semiocupados que al solaparse forman el orbital enlazante localizado entre los restos atómicos, si el solapmiento es frontal se tienen enlaces σ y si son laterales π.

Esta teoría permite que los orbitales puros s, p, d... se mezclen dando lugar a nuevos orbitales llamados híbridos.

Con anterioridad se vio que además de las valencias normales los átomos presentan otras valencias que el modelo de capas no podía justificar, los estados excitados y fundamental de los elementos ayudan a comprender este comportamiento.

La teoría de Lewis define La valencia covalente o covalencia como el número de electrones que comparte un elemento en la formación de un compuesto y la aparación de un enlace, con la introducción del orbital atómico este número coincide con el número de orbitales semiocupados.

Elementos del periodo 1 y grupos 13 a 17.

El boro tiene una valencia normal 3, sin embargo el estado fundamental de este elemento presenta el orbital 1s completo y un orbital 2p incompleto, por este motivo debe ser un estado excitado el que se corresponda con la valencia normal:

$^5B\,[He]2s^22p^1$ [↑↓] [↑] estado fundamental

$^5B\,[He]2s^12p^2$ [↑] [↑|↑] estado excitado

en este estado excitado el boro presenta tres orbitales semiocupados que jus-

tifican la valencia normal, en el enlace intervienen un orbital s y dos orbitales p, que en conjunto forman un orbital llamado híbrido y representado por sp^2 que indica el número de orbitales semiocupados.

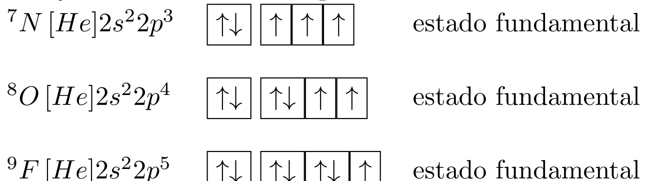
El carbono tiene una valencia normal de 4, pero la existencia del monóxido de carbono revela que también actua con la valencia 2 que corresponde a la configuración de su estado fundamental, mientras que la valencia 4 corresponde a un estado excitado:

$^6C\,[He]2s^22p^2$ ↑↓ | ↑ | ↑ estado fundamental

$^6C\,[He]2s^12p^3$ ↑ | ↑ | ↑ | ↑ estado excitado

en el caso del estado excitado del carbono intervienen cuatro orbitales semiocupados, uno s y tres p, formando el orbital híbrido sp^3.

Las valencias normales de los elementos nitrógeno, oxígeno y flúor, 3 2 y 1 respectivamente, se corresponden con sus estados fundamentales, que tienen tres, dos y un orbitales semiocupados:

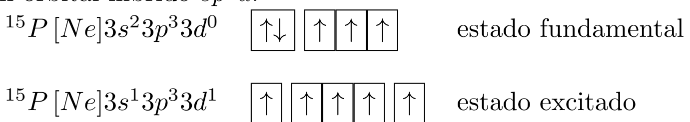


Elementos del periodo 3.

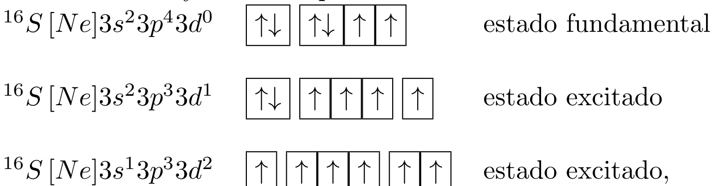
Los elementos del tercer periodo tienen la posibilidad de promocionar electrones a la subcapa $3d$ que está vacía, y por este motivo suelen tener covalencias superiores a la valencia normal, dando lugar a orbitales híbridos del tipo *spd*.

El silicio de valencia normal 4 coincide con la configuración del estado excitado del carbono.

El fósforo tiene de covalencia 3 y 5, la primera se corresponde con su estado fundamental mientas que la valencia superior con un estado excitado donde intervienen un orbital s, tres p y 1 d totalizando cinco orbitales semiocupados en un orbital híbrido sp^3d:



El azufre presenta tres covalencias, 2, 4 y 6, la primera corresponde a su estado fundamental y las dos superiores a estados excitados:



el primer estado excitado corresponde al orbital híbrido p^3d y el segundo al

orbital híbrido sp^3d^2.

El cloro tiene covalencias 1, 3, 5 y 7, sólo la primera de ellas corresponde al estado fundamental y el resto a estados excitados:

$^{17}Cl\,[Ne]3s^23p^53d^0$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		estado fundamental
$^{17}Cl\,[Ne]3s^23p^43d^1$	↑↓	↑↓ ↑ ↑	↑	estado excitado
$^{17}Cl\,[Ne]3s^23p^33d^2$	↑↓	↑ ↑ ↑	↑ ↑	estado excitado
$^{17}Cl\,[Ne]3s^13p^33d^3$	↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	estado excitado

Elementos de transición.

Los elementos de transición, desde el grupo 3 al grupo 12, presentan la particularidad de que tienen completo el orbital 4s y empiezan a rellenar el 3d como es el caso de los del periodo 4, es decir el orbital 4s se corresponde con nivel energético inferior que los 3d. Sin embargo y como norma general los electrones 4s siempre participan en el enlace y los 3d pueden participar o no, de ahí la diversidad de valencias presentadas por estos elementos.
La tabla (4.6) muestra las valencias más frecuentes de los elementos del cuarto periodo donde se aprecian muchas similitudes, como que las combinaciones son más iónicas cuanto menor es la valencia y que excepto el escandio todos tienen la valencia 2. La química descriptiva estudia los compuestos a que dan lugar estos elementos y otro aspecto resaltable común radica en que sus sales siempre son coloreadas, a diferencia del resto de elementos metálicos cuyas sales son generalmente incoloras.

La configuración del escandio es $[Ar]3d^14s^2$, y siempre interviene el electrón del orbital 3d en los enlaces, por este motivo su valencia es 3.

El titanio de configuración fundamental $[Ar]3d^24s^2$ muestra como además de los dos electrones del orbital 4s puede participar uno o dos de los orbitales 3d, de ahí que actúe con las valencias 2, 3 y 4, siendo esta última la más estable.

La configuración del estado fundamental del vanadio es $[Ar]3d^34s^2$ de donde se deduce que puede actuar con las valencias 2, 3, 4 y 5, existen compuestos con todas ellas siendo la mayor la más estable.

En el cromo sucede algo particular y es que los cinco orbitales 3d están todos semiocupados además del orbital 4s en el estado fundamental $[Ar]3d^54s^1$, si todos los electrones participan en los enlaces se tendría la valencia 6, el cromo se combina con esta valencia además de la 2 y la 3 que es la más estable.

La configuración electrónica del estado fundamental del manganeso es $[Ar]3d^54s^2$, que en su estado excitado $[Ar]3d^54s^14p^1$ permite actuar con la valencia máxima de 7 en la formación de combinaciones junto a las valencia 2, 4 (la más estable) y 6.

La configuración del hierro es $[Ar]3d^64s^2$ que justifica que además de la valencia 2 cuando pierde un electrón 3d estos orbitales se quedan todos semivacíos

siendo su valencia 3 que es la más estable, el resto de combinaciones no son representativas. En el cobalto y níquel cuyas configuraciones son $[Ar]3d^7 4s^2$ y $[Ar]3d^8 4s^2$ tienen de valencia común 2 y en estos elementos ya se advierte la menor participación de los electrones 3d en los enlaces.

En el cobre se completa antes los orbitales 3d que el 4s siendo su configuración $[Ar]3d^{10} 4s^1$, de ahí que su valencia sea 1, y cuando utiliza los dos electrones 4s actúa con 2. El cinc actúa con la valencia 2, ya que los orbitales 3d forman parte del core y no de la capa de valencia, $[Ar]3d^{10} 4s^2$.

De los otros periodos caben resaltar los elementos plata y oro que tienen una configuración semblante a la del cobre por lo que su valencia normal es 1, y los elementos cadmio y mercurio cuya configuración es similar a la del zinc.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Número total de electrones 3d y 4s									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
compuestos iónicos									
-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
-	2	2	2	2	2	2*	2	2	2
3	3	3	3*	-	3*	3			
compuestos covalentes									
-	4*	4	-	4*	-				
		5*	-	-	-				
			6	6	6				
				7					

Cuadro 4.6: Valencias más frecuentes de los metales de transisición del grupo 4 (señaladas con * las más estables).

Z	Sím.	Configuración	Z	Sím.	Configuración	Z	Sím.	Configuración
1	H	$1s^1$	35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$
2	He	$1s^2$	36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$
3	Li	$[He]2s^1$	37	Rb	$[Kr]5s^1$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$
4	Be	$[He]2s^2$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
5	B	$[He]2s^22p^1$	39	Y	$[Kr]4d^15s^2$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
6	C	$[He]2s^22p^2$	40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$	74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	41	Nb	$[Kr]4d^45s^1$	75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
8	O	$[He]2s^22p^4$	42	Mo	$[Kr]4d^55s^1$	76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	43	Tc	$[Kr]4d^55s^2$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	44	Ru	$[Kr]4d^75s^1$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
11	Na	$[Ne]3s^1$	45	Rh	$[Kr]4d^85s^1$	79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	49	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
19	K	$[Ar]4s^1$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
21	Sc	$[Ar]3d^14s^2$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	57	La	$[Xe]5d^16s^2$	91	Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	58	Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	92	U	$[Rn]5f^36d^17s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$	93	Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$

Figura 4.2: Configuraciones electrónicas de los átomos en el estado fundamental.

4.5. Ejercicios

Mecánica cuántica

1. La cadena SER emite en onda media una señal a 1074 kHz, ¿cual es la longitud de onda de la onda de radio?

2. Calcula la frecuencia de la radiación de una lámpara de vapor de sodio, típica en las calles y carreteras, que emite en 589,2 nm.

3. La máxima longitud de onda que es capaz de arrancar fotoelectrones de los átomos de litio es de 520 nm, calcula la energía de los fotoelectrones emitidos al irradiar litio gas con luz de 400 nm.

4. Calcula la longitud de onda de la luz emitida cuando el electrón del átomo de hidrógeno pasa del nivel n=6 al nivel n=2, ¿qué color tiene esta luz?.

5. Calcula la longitud de onda asociada a una pelota tenis de 50 g cuando es lanzada en un saque y alcanza los 200 km/h.

Configuraciones electrónicas

6. Identifica los orbitales que no son posibles: 6s, 1p, 4d, 2d.

7. Identifica de entre las siguientes configuraciones las que pertenezcan al estado fundamental: $1s^22p^1$, $1s^22s^23p^2$, $1s^22s^22p^5$ y $1s^22s^22p^63d^3$.

8. Escribe, sin mirar la tabla periódica, las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los siguientes elementos: K, Cl, Al, Zn (Z=30), As (Z=33).

9. Sin mirar la tabla representa diagrama de orbitales (cajas) para cada uno de los átomos siguientes: P, Ca, V(Z=23), Br.

10. Identifica los elementos que poseen cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: $1s^22s^1$, $[Ar]4s^2$, $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$, $[Xe]6s^2$, $1s^22s^22p^4$, $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$, $[Ar]3d^24s^2$.

11. Indica el número cuántico azimutal y el número de orbitales que alberga cada subcapa: a) $3s$, b) $4p$, c) $5p$, d) $2s$, f) $5s$ y g) $4f$.

12. Enuncia la ley de Hund. Sugiere alguna sencilla explicación física para el hecho de que los tres electrones $2p$ del nitrógeno prefieran tener valores diferentes de sus números cuánticos magnéticos.

13. Escribe el símbolo y el nombre del elemento de número atómico más bajo que tenga: a) un electrón p, b) los orbitales p completos, c) cinco electrones d.

Capítulo 5

Geometría molecular y cristalina

5.1. Geometría de las moléculas

Muchas propiedades físicas y químicas son consecuencia de una geometría molecular particular. Se estudiarán los casos simples donde pueda distinguirse sin ambigüedad un átomo central y sus átomos periféricos.
Los electrones en la capa de valencia de las moléculas e iones más estables están emparejados, el principio de Pauli establece que solamente electrones con números cuánticos de espín opuestos se mueven en la misma región del espacio, puesto que son descritos por el mismo orbital. Estos electrones pueden agruparse por pares, en el modelo de Lewis el enlace entre dos átomos es descrito por un par enlazante, y los pares no empleados como no enlazantes.

5.1.1. Estructuras de Lewis

En el capítulo anterior se han utilizado las estructuras de Lewis en casos sencillos que son el punto de partida para la predicción de la geometría de las moléculas. Por esto es importante conocer con mayor profundidad las reglas que permiten representar las estructuras de moléculas un poco más complicadas, sabiendo las valencias de los elementos y cuando se cumple la regla del octeto:

1. hacer un esquema de la molécula o ión poliatómico indicando cuales son los átomos que están unidos por enlaces simples,

2. sumar el número de electrones de valencia de cada átomo de la molécula para calcular el número total de electrones de valencia; si es un ión poliatómico debe añadirse un electrón por cada carga negativa y restar por cada positiva,

3. restar del total el número de electrones de los enlaces simples (punto 1) y utilizar los electrones restantes para completar los octetos alrededor de todos los átomos excepto los del hidrógeno; en el caso de que el número de electrones sea insuficiente para completar todos los octetos tienen preferencia los átomos más electronegativos; asignar cargas formales,

4. si algún átomo ha quedado con el octeto incompleto debe convertirse pares no enlazantes en enlazantes, para formar enlaces dobles o triples hasta que todos los átomos tengan octetos completos, solo es razonable poner dobles enlaces cuando al menos uno de los átomos es cabecera de grupo C, N , O o es S; después se vuelve a calcular las cargas formales,

5. si la regla anterior crea cargas formales nuevas debe utilizarse la estructura resultante de la aplicación de la regla 3 (la carga formal de un átomo es igual a la diferencia entre la carga del core y el total de electrones compartidos y no compartidos del mismo átomo),

6. si el átomo central pertenece al tercer periodo o superior, la regla del octeto no debe cumplirse necesariamente, para eliminar tantas cargas formales como sea posible se recurre a la formación de enlaces múltiples adicionales,

7. empíricamente se observa que las estructuras más estables son aquellas que poseen cargas formales más pequeñas y aquellas que poseen las cargas negativas sobre los átomos más electronegativos.

A modo de ejemplo consideremos el ión sulfato de fórmula SO_4^{2-}, al aplicar la regla 1 la distribución es la de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo de azufre y unidos por cuatro enlaces simples; con la regla 2 conocemos el número de electrones de valencia de los cinco átomos 1*6+4*6 = 30 y como es un ión poliatómico con dos cargas negativas se suman dos electrones, en total 32 electrones; al aplicar la regla 3, del total de electrones se restan los 8 necesarios para formar los cuatro enlaces simples, quedando 24 electrones para distribuir, que pueden ser distribuidos entre los cuatro oxígenos y completar sus octetos, de esta manera las cargas formales son las siguientes: sobre el azufre hay cuatro electrones (uno por enlace) y como el core es +6, la carga formal es de +2, sobre cada oxígeno hay 7 electrones y su core es +6, la carga formal es de -1; como todos los elementos completan el octeto no se requiere ningún enlace adicional y por tanto la regla 5 no es aplicable; de la regla 6 se deduce que el azufre al pertenecer al tercer periodo puede no cumplir la regla del octeto y por tanto puede mejorarse la estructura obtenida con la regla 3, y como puede albergar hasta 12 electrones, pueden formarse dos enlaces dobles al tiempo que solamente quedan con cargas formales de -1 dos átomos de oxígeno.

5.1.2. Teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia VSEPR.

En 1957 el químico canadiense R.J. Gillespie desarrolló la teoría del la repulsión de los pares electrónicos de la capa (shell) de valencia (VSEPR), que hace una simple adición a las ideas de Lewis de forma que permite prever la forma de una molécula dada: los pares electrónicos se repelen unos a otros, por lo que se sitúan lo más alejados posible entre sí.

Para las moléculas que no disponen de pares solitarios alrededor del átomo central, la teoría VSEPR predice una geometría molecular lineal, triangular plana, tetraédrica, bipirámide trigonal y octaédrica, según tenga el átomo central dos, tres, cuatro, cinco o seis pares enlazantes, como se muestra en las figuras

(5.1,5.2, 5.3, 5.4 y 5.5). Cuando no hay pares solitarios la geometría de la distribución de pares electrónicos alrededor del átomo central coincide con la forma geométrica la molécula.

lineal Cl—Be—Cl $BeCl_2$ d(Be-Cl) = 0,117 nm a = 180 °	O=C=O CO_2 d(C-O) = 0,116 nm a = 180 °
S=C=S CS_2 d(C-S) = 0,155 nm a = 180 °	S=C=O COS d(C-O) = 0,116 nm d(C-S) = 0,155 nm a = 180 °
H—C≡N HCN d(H-C) = 0,107 nm d(C-N) = 0,116 nm a = 180 °	H—C≡C—H C_2H_2 d(C-C) = 0,1204 nm d(C-H) = 0,1058 nm a = 180 °

Figura 5.1: Moléculas con distribución lineal de los 2 pares electrónicos, sin pares solitarios la geometría molecular es lineal.

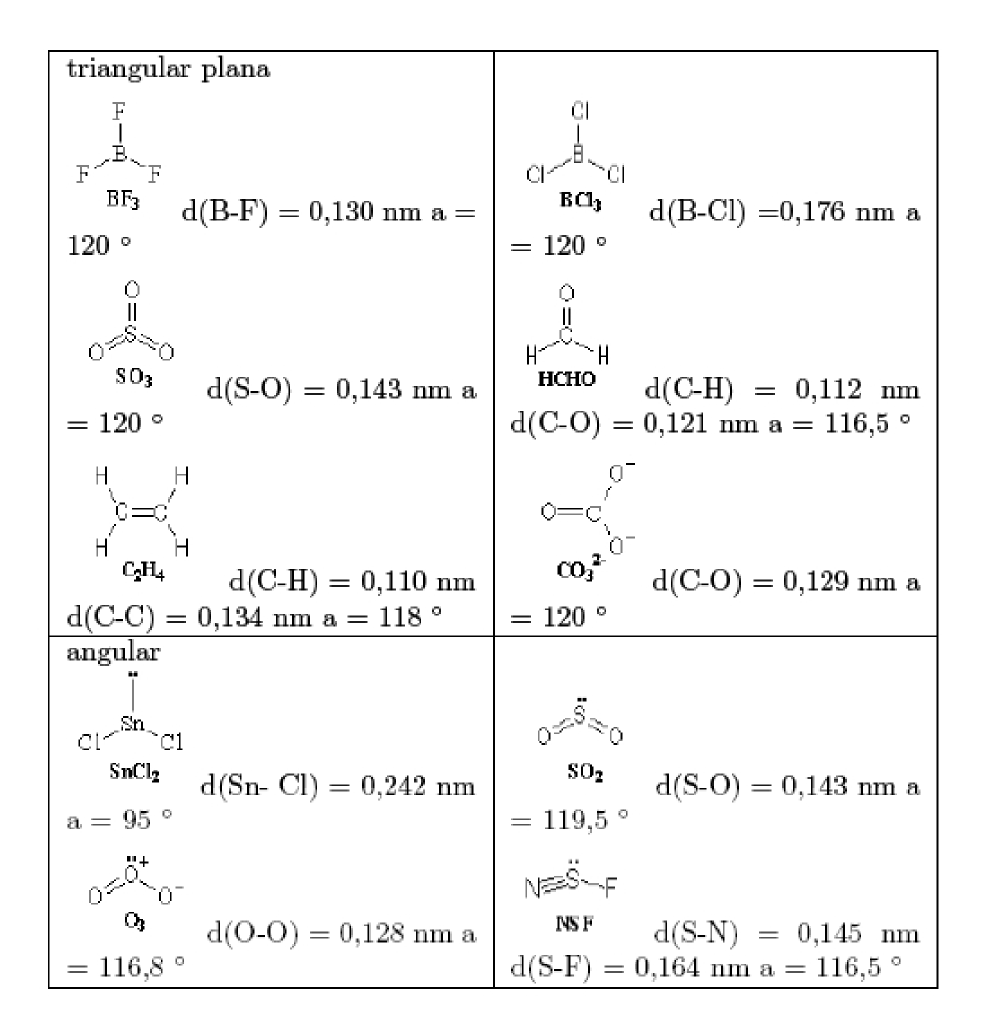
Cuando existen pares solitarios en el átomo central, la distribución de los mismos en torno al átomo central es la misma pero la geometría molecular difiere al considerarse transparentes estos pares no enlazantes. La geometría molecular depende de si hay uno o varios pares solitarios en el átomo central, y dado que estos pares solitarios son atraídos por un sólo átomo son más voluminosos que los pares enlazantes, esto obliga a que se dispongan en el plano ecuatorial, donde los ángulos son mayores.

En las moléculas con enlaces múltiples (dobles o triples), la teoría VSEPR supone que el enlace múltiple ocupa la misma dirección y el mismo sitio aproximadamente que uno simple, por lo tanto un enlace múltiple cuenta como uno sencillo para prever la geometría.

5.1.3. Polaridad de las moléculas.

La diferencia de electronegatividad de dos átomos enlazados covalentemente provoca un desplazamiento del enlace hacia el átomo más electronegativo, y por lo tanto una distribución desigual de la carga eléctrica. Esta distribución de carga es negativa δ^- sobre el átomo más electronegativo y la distribución de carga positiva δ^+ recae sobre el átomo más electropositivo, formando un dipolo cuyo momento dipolar se obtiene mediante el producto de la distribución de carga y la distancia entre los átomos enlazados, se mide en C·m y es una magnitud vectorial cuyo sentido es de la distribución positiva a la negativa. Cuando este valor es diferente de cero significa que el enlace es polar.

La polaridad de las moléculas con geometría más compleja depende de si posee enlaces polares y de su propia geometría. Las moléculas con geometría



triangular plana BF_3 d(B-F) = 0,130 nm a = 120 °	BCl_3 d(B-Cl) =0,176 nm a = 120 °
SO_3 d(S-O) = 0,143 nm a = 120 °	HCHO d(C-H) = 0,112 nm d(C-O) = 0,121 nm a = 116,5 °
C_2H_4 d(C-H) = 0,110 nm d(C-C) = 0,134 nm a = 118 °	CO_3^{2-} d(C-O) = 0,129 nm a = 120 °
angular $SnCl_2$ d(Sn- Cl) = 0,242 nm a = 95 °	SO_2 d(S-O) = 0,143 nm a = 119,5 °
O_3 d(O-O) = 0,128 nm a = 116,8 °	NSF d(S-N) = 0,145 nm d(S-F) = 0,164 nm a = 116,5 °

Figura 5.2: Moléculas con distribución triangular plana de los 3 pares electrónicos, sin pares solitarios la geometría molecular es triangular plana y con un par solitario la geometría molecular es angular.

lineal, triangular plana, tetraédrica, bipirámide trigonal o octaédrica no son polares si cumplen cualquiera de las siguientes condiciones:

- sus enlaces sean apolares,
- sus enlaces sean polares y los átomos que rodean al átomo central son iguales o siendo diferentes tienen la misma electronegatividad.

Las moléculas que tienen uno o varios pares no enlazantes son apolares si cumplen cualquiera de las siguientes condiciones:

- sus enlaces son apolares,
- sus enlaces son polares y la distribución de carga del átomo central coincide con el centro geométrico de la molécula, como muestra la figura (5.6).

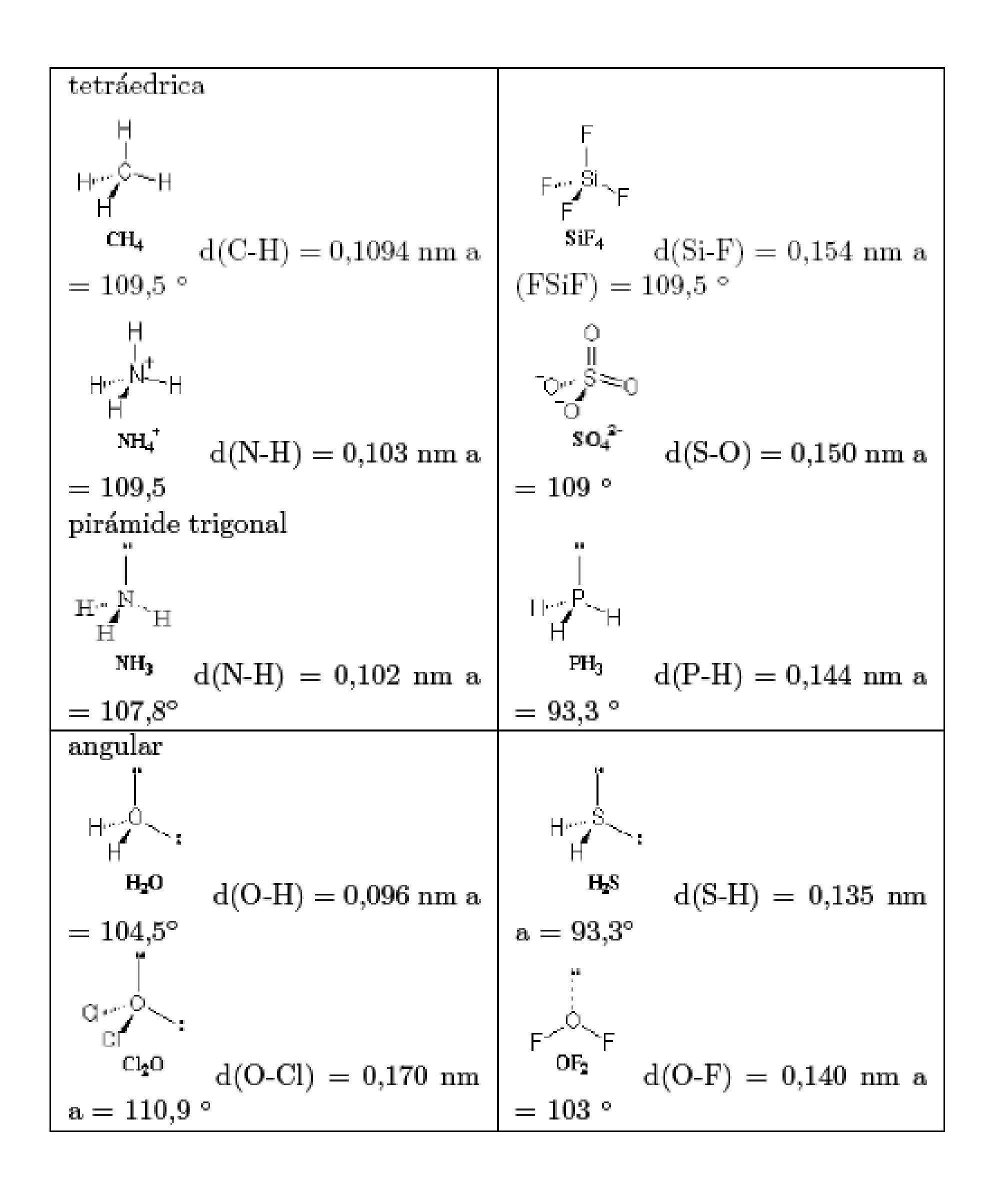


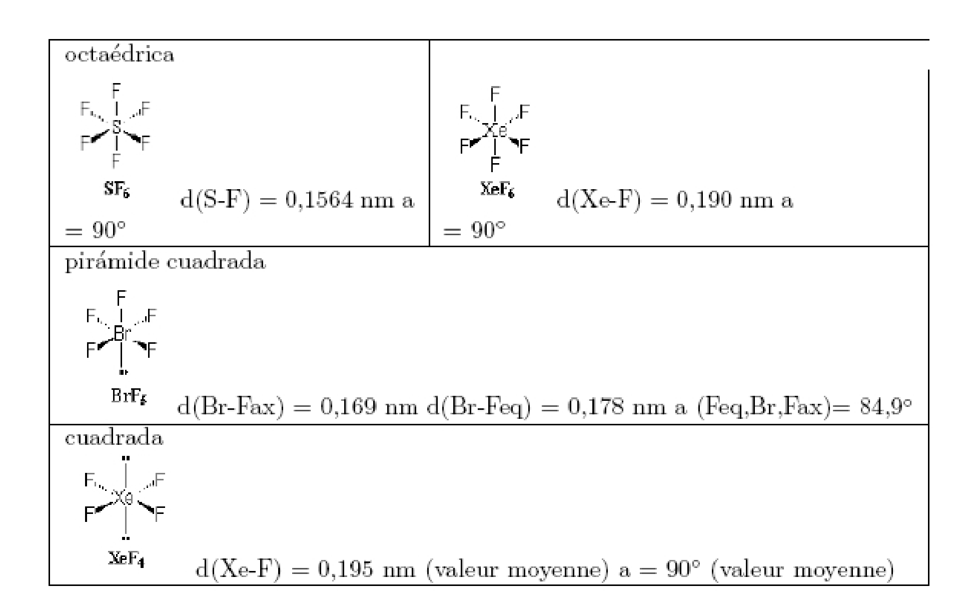
Figura 5.3: Geometría con distribución tetraédrica de los 4 pares electrónicos, sin pares solitarios la geometría molecular es tetraédrica, con uno la geometría molecular es pirámide trigonal y con dos pares solitarios la geometría molecular es angular.

HF 6,36	H_2O 6,17	NH_3 4,88	BCl_3 0
HCl 3,43	H_2S 3,12	PCl_3 2,30	SO_2 5,42
HBr 2,63			
HI 1,27			CO_2 0

Cuadro 5.1: Momento dipolar expresado expresado en Cm (culombio por metro).

bipirámide trigonal PCl_5 d(P-Cléq) = 0,202 nm d(P-Clax) = 0,214 nm a(ClPCl) = 90 ° a (ClPCl) = 120 °
balancín SF_4 d(S-Feq)= 0,154 nm d(S-Fax) = 0,164 nm a(FeqSFeq) = 101,6 ° a (FaxSFax) = 173,6 °
forma de T ClF_3 d(Cl-Feq) = 0,1596 nm d(Cl-Fax) = 0,1696 nm a (FClF) = 87,5 °
lineal XeF_2 d(Xe-F) = 0,200 nm a = 180°

Figura 5.4: Geometría con distribución bipirámide trigonal de los 5 pares electrónicos, sin pares solitarios la geometría molcular es bipirámide trigonal, con uno y dos y tres pares solitarios la geometría molecular puede llegar a ser hasta lineal.



octaédrica SF_6 d(S-F) = 0,1564 nm a = 90°	XeF_6 d(Xe-F) = 0,190 nm a = 90°
pirámide cuadrada BrF_5 d(Br-Fax) = 0,169 nm d(Br-Feq) = 0,178 nm a (Feq,Br,Fax)= 84,9°	
cuadrada XeF_4 d(Xe-F) = 0,195 nm (valeur moyenne) a = 90° (valeur moyenne)	

Figura 5.5: Geometría con distribución octaédrica de los 6 pares electrónicos, sin pares solitarios la geometría molecular es octaédrica, mientras que la geometría molecular es diferente con uno y dos, tres y cuatro pares solitarios.

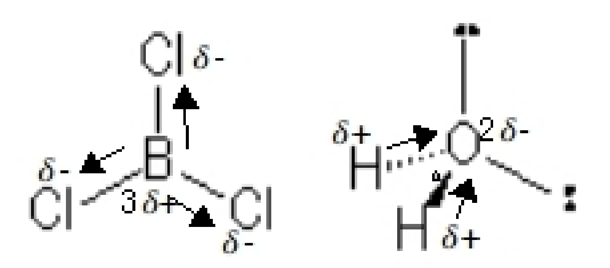


Figura 5.6: La molécula de BCl_3 es apolar porque la distribución de carga del boro coincide con el centro geométrico de la molécula. La molécula de agua es polar porque la distribución de carga del oxígeno no coincide con el centro geométrico de la molécula.

5.1.4. Fuerzas intermoleculares

Cuando los gases se licuan al descender la temperatura manifiestan la existencia de una fuerza intermolecular. Aunque existan diferentes fuerzas intermoleculares, todas ellas se basan en una interacción electrostática, y cabe destacar las debidas al enlace por puente de hidrógeno.

	Tipo de interacción	Descripción habitual de la interacción	dependencia de la fuerza con la distancia
Iones y iones	ión - ión	enlace iónico	$1/r^2$
Iones y moléculas polares	ión - dipolo	solvatación de iones	$1/r^3$
Iones y moléculas apolares	ión - dipolo inducido		$1/r^5$
Moléculas polares y moléculas polares	dipolo - dipolo		
Moléculas polares y moléculas apolares	dipolo - dipolo inducido	fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals)	$1/r^7$
Moléculas apolares y moléculas apolares	dipolo inducido - dipolo inducido		

Cuadro 5.2: Fuerzas interiónicas e intermoleculares.

Enlace de hidrógeno

Las sustancias que contienen enlaces $N-H$, $O-H$ y $F-H$ tienen puntos de ebullición elevados debido a que las fuerzas entre las moléculas es muy elevada y que no puede ser justificada solamente por la fuerza dipolo-dipolo. Es el tipo de enlace conocido como "puente o enlace de hidrógeno"que se define de la siguiente manera: *una interacción intermolecular en la que un átomo de hidrógeno que está enlazado a un átomo muy electronegativo se ve atraído por un par de electrones solitario de otro átomo pequeño y electronegativo.* Este enlace se representa por una línea discontinua, como se muestra en el caso de las combinaciones más frecuentes:

$$\begin{array}{lll} F-H---:F & F-H---:O & F-H---:N \\ O-H---:F & O-H---:O & O-H---:N \\ N-H---:F & N-H---:O & N-H---:N \end{array}$$

La intensidad de este «enlace de hidrógeno» es intermedia entre las fuerzas intermoleculares y los enlaces covalentes o iónicos. Esta energía varía en un intervalo de entre 5 y 25 kj/mol, mientras que la mayor parte de los enlaces covalentes oscila entre 100 y 500 kJ/mol.

En el caso del enlace de hidrógeno en el agua, la distancia $H---:O$ es de 177pm mientras que el enlace covalente es de 99 pm. Cuando el agua se congela se forma un entramado cristalino, donde el átomo de oxígeno queda enlazado con cuatro hidrógenos, dos mediante enlace covalente y los otros dos mediante enlace de hidrógeno, es decir su geometría responde a la tetraédrica, cada molécula de agua sólida está rodeada de otras cuatro moléculas, dando lugar a una estructura más abierta que en el caso de que no existiera el enlace de hidrógeno; este hecho es el responsable de que la densidad del hielo sea inferior a la del agua líquida.

5.2. Geometría de los sólidos

La mayor parte de los sólidos se componen de partículas ordenadas espacialmente que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras, estos son los sólidos cristalinos, frente a los sólidos amorfos que no tienen estructuras ordenadas y bien definidas. En el caso de que dos sustancias cristalicen en el mismo tipo de red se denominan isomorfas, y si la misma sustancia puede cristalizar en más de un tipo se dice que presenta polimorfismo.

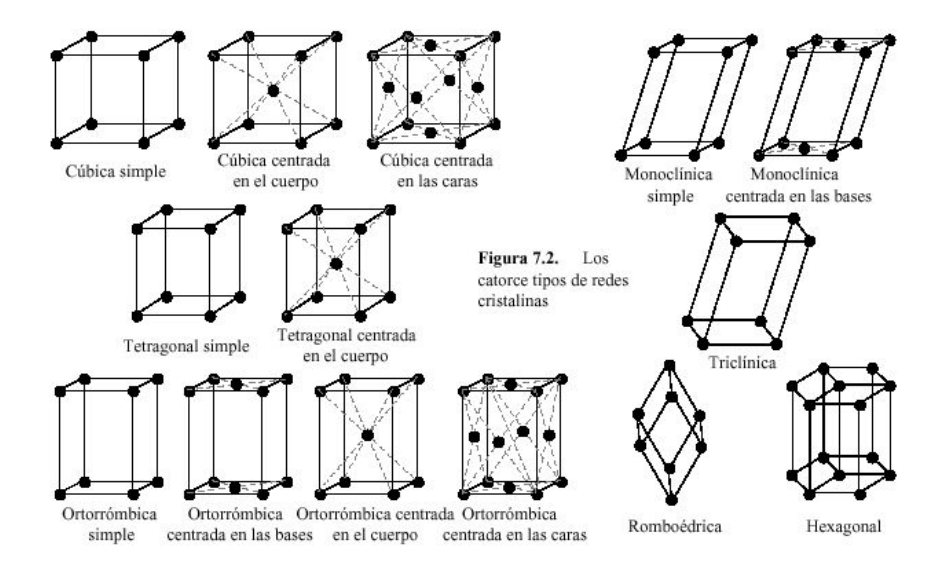


Figura 5.7: Los catorce sistemas de tipos de redes cristalinas

Los sólidos cristalinos conforman un conjunto de siete sistemas de cristalización cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclínico, triclínico, hexagonal y romboédrico, que dan lugar a a catorce tipos diferentes de redes, como se muestra en la figura (5.7).

5.2.1. Sólidos iónicos

Los iones se agrupan en redes tridimensionales con un elevado número de cationes (+) y aniones (-) fuertemente unidos entre sí, y donde cada catión

intenta rodearse del máximo número de aniones y viceversa.

Entalpía de red

La estabilidad de un sólido iónico depende de la fuerza de atracción entre los iones de carga opuesta, siendo la entalpía de red ΔH_U la magnitud que mide la estabilidad de una red iónica, que se define como la energía necesaria para romper la red cristalina en iones gaseosos, por ejemplo para el $NaCl$ convertirlo en Na^+ y Cl^-.

Para calcular dicho valor se aplica el ciclo de Born-Haber, que consiste en obtener el sólido cristalino a partir de sus elementos en su forma más estable, proceso que viene regulado por la entalpía de formación ΔH_f. Este ciclo consiste en convertir los elementos en sus forma más estable en gases, entalpía de sublimación (si son líquidos de vaporización) ΔH_S; posteriormente se convierte el gas en un gas atómico, energía de enlace o entalpía de disociación, ΔH_D; una vez que se tienen los átomos se ionizan, unos positivamente, entalpía de ionización ΔH_{EI}, y otros negativamente, entalpía de electroafinidad ΔH_{EA}; y finalmente se forma la red cristalina del sólido iónico, entalpía de red ΔH_U.

Excepto el proceso de formación de la sustancia y de formación de la red que son exotérmicos, el resto son todos (salvo excepciones) endotérmicos, y debe cumplirse la siguiente igualdad $\Delta H_f = \Delta H_S + \Delta H_D + \Delta H_{EI} + \Delta H_{EA} + \Delta H_U$, de la aplicación de la ley de Hess.

Haluros del grupo 1 y 11	LiF	1046	$LiCl$	861	$LiBr$	818	LiI	759
	NaF	929	$NaCl$	787	$NaBr$	751	NaI	700
	KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
	AgF	971	$AgCl$	916	$AgBr$	903	AgI	887
haluros del grupo 2	$BeCl_2$	3017	$MgCl_2$	2524	$CaCl_2$	2255	$SrCl_2$	2153
óxidos	Li_2O	2799	Na_2O	2481	K_2O	2238		
	BeO	4443	MgO	3850	CaO	3461	SrO	3283
sulfuros			MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974

Cuadro 5.3: Entalpías de red a 25°C (kJ/mol).

Cristales iónicos

La disposición infinita de iones positivos y negativos unidos mediante fuerzas electrostáticas (enlace iónico) conforma un sólido iónico. Cada ión tiende a rodearse del máximo número de iones del signo contrario, dando lugar a estructuras en las que el número de cationes y aniones debe ser el adecuado para mantener la neutralidad eléctrica de la sustancia.

La máxima compactación depende de la relación entre los radios del catión y del anión, que determina el número de iones de signo contrario más próximos al ión central, llamado número o índice de coordinación que es mayor cuanto mayor es la relación entre los radios r_{cation}/r_{anion} según se muestra en la tabla (5.4).

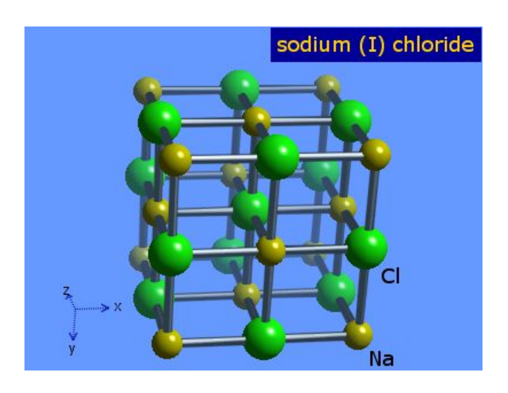


Figura 5.8: Estructura del cloruro de sodio.

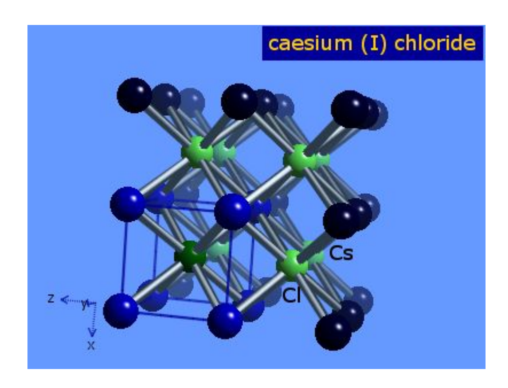


Figura 5.9: Estructura del cloruro de cesio.

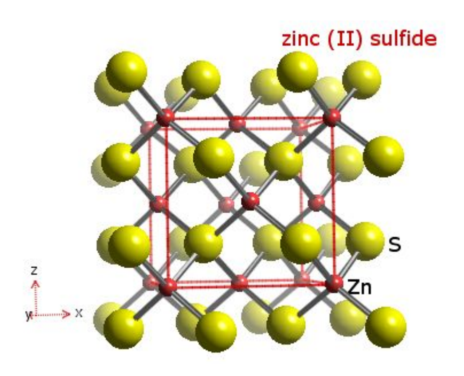


Figura 5.10: Estructura de la esfalerita (ZnS).

figura de coordinación	número de coordinación	r_+/r_- mínimo
trigonal plana	3	0,155
tetraedro	4	0,255
bipirámide trigonal	5	0,344
octaedro	6	0,414
cubo	8	0,645

Cuadro 5.4: Figuras de coordinación y relación r_+/r_- mínima para cada una de ellas

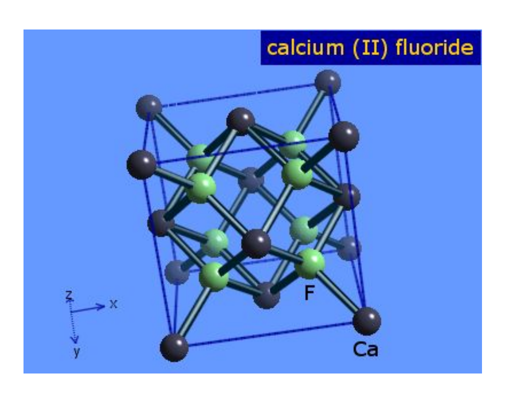


Figura 5.11: Estructura de la fluorita (CaF_2).

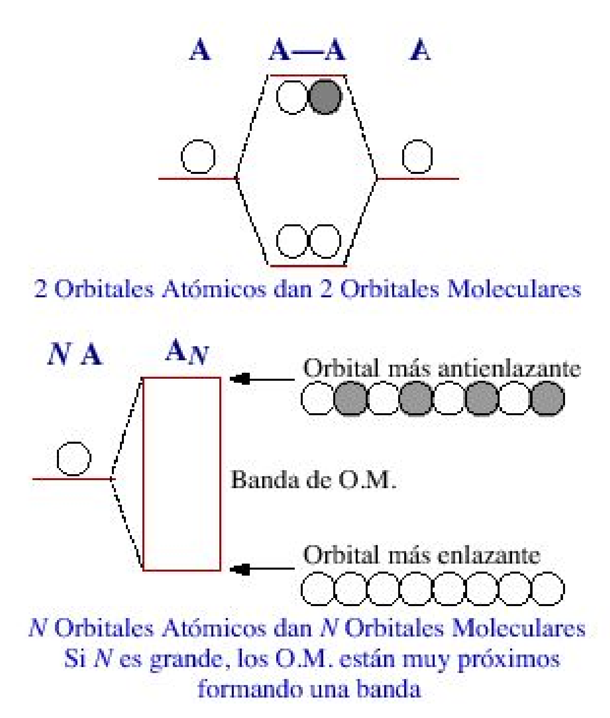
El cloruro de sodio $NaCl$ cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras; los iones del sodio ocupan los ocho vértices del cubo y las seis caras mientras que el anión de cloro del centro está rodeado de forma octaédrica por seis cationes de sodio, siendo el índice de 6.

El cloruro de cesio cristaliza en el sistema cúbico, donde cada ión de cesio está rodeado por ocho iones cloruro situados en los vértices de un cubo, el índice de coordinación es 8.

La esfalerita (blenda de cinc) cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras; cada catión de cinc está rodeado de cuatro aniones de azufre, la coordinación es tetraédrica y el índice de coordinación de 4.

El ZnS se describe como un cristal iónico cuando realmente está formado por enlaces covalentes, igual que muchos otros cristales. Los cationes de cinc son más pequeños que los aniones de azufre, consiguiendo los primeros una deformación del anión atrayendo un par de electrones que parece un par enlazante, dando lugar a un enlace covalente polar, esto ocurre alrededor de los cuatro pares de electrones del anión dando lugar a una configuración tetraédrica.

La fluorita también cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras; en este caso cada ión de flúor está rodeado de cuatro iones de calcio dispuestos tetraédricamente, tiene un índice de coordinación de 4, y cada ión de calcio está rodeado de ocho iones de flúor, el índice de coordinación es 8.



5.2.2. Sólidos metálicos

Enlace metálico

Los metales se presentan generalmente en forma de sólidos, pero su enlace no puede basarse ni en el iónico ni en el covalente, puesto que los átomos metálicos tienen energías de ionización relativamente bajas con las que difícilmente pueden formar aniones y cuando forman moléculas con enlaces covalentes suelen ser gases. Existe el llamado enlace metálico que se tratará de explicar tomando como ejemplo el sodio.

Cuando se forma el sólido todos los átomos de sodio se unen a los vecinos más próximos, dado que el electrón de valencia del sodio ocupa el orbital $3s$, los orbitales de dos átomos próximos dan lugar a 2 orbitales moleculares uno antienlazante y otro enlazante separados por una cierta cantidad de energía, en el caso de que hubieran N átomos de sodio se formarían N orbitales antienlazante y N enlazantes, cuyos niveles de energía llegan a solaparse, formando una banda. Esta situación permite que el electrón de cada átomo de sodio se mueva en una nube de carga negativa compartida por todos los átomos de sodio, y cada átomo se convierte en un catión, dando lugar a una atracción electrostática que es la base del enlace metálico.

Cristales metálicos

Las estructuras metálicas son más sencillas debido a que el tipo de átomos es el mismo en todo el sólido, por este motivo casi todos los metales tienen una estructura cúbica compacta, hexagonal compacta y cúbica entrada en el cuerpo.

El hierro es un ejemplo de estructura cúbica centrada en el cuerpo, donde

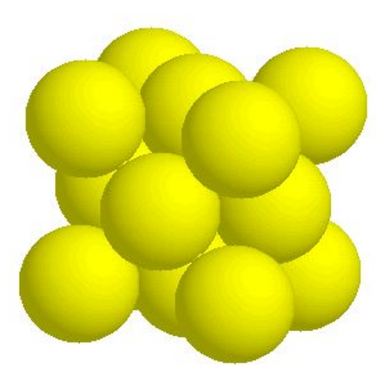


Figura 5.12: ./5figuras/La estructura del cobre metálico.

cada átomo de hierro está rodeado cúbicamente por otros ocho átomos de hierro; los metales alcalinos, el bario, el cromo y el vanadio presentan la misma estructura.

La del cobre es una estructura cúbica compacta, centrada en las caras, por lo que el índice de coordinación es de 8; los metales Al, Ca, Sr, Co, Ni, Pb, Ag y Au también presentan esta esta estructura. Otros metales presentan la hexagonal compacta como el magnesio, el titanio y el cinc.

5.2.3. Sólidos atómicos.

En aquellos casos en que las sustancias sólidas estén compuestas de átomos enlazados covalentemente como el grafito, diamante y dióxido de silicio, su geometría depende de la distribución de los enlaces covalentes que forma cada átomo. En el caso del diamante que cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, donde cada átomo de carbono está rodeado tetraédricamente por cuatro otros cuatro átomos de carbono, puesto que la distribución de los pares enlazantes es tetraédrica; el grafito lo hace formando un red bidimensional donde cada átomo de carbono está unido a otros tres, siendo fruto de una distribución trigonal plana; y la sílice, se estructura en base a una distribución tetraédrica donde cada silicio está rodeado de cuatro oxígenos, y cristalizando en distintas redes, por ejemplo el cuarzo lo hace en una red hexagonal, la cristobalita en una cúbica.

	moleculares	redes					
		cadenas 1D	capas 2D		redes 3D		
unidad estructural	moléculas	átomos	átomos	iones de carga opuesta	átomos	iones de carga opuesta	iones positivos y electrones
tipo de interacción entre las unidades	fuerzas intermoleculares	enlaces covalentes	enlaces covalentes	enlaces iónicos	enlaces covalentes	enlaces iónicos	enlaces metálicos
ejemplos	CH_4, CO_2, HCl, NH_3, I_2, S_8, P_4	$(SO_3)_n$	grafito, P(negro)	$MgCl_2$	diamante, SiO_2, SiC	$NaCl$, MgO, CaF_2	Ca, Fe, Al

Cuadro 5.5: Clasificación de los sólidos

5.3. Ejercicios

Estructuras de Lewis

1. Representa las estructuras de Lewis de los iones disulfuro S_2^{2-}, sulfito o tetraoxosulfato (IV) SO_3^{2-}, hipoclorito o oxoclorato (I) ClO^- y sulfato o tetraoxosulfato (VI) SO_4^{2-}.

2. Indica en cuales de los siguientes compuestos el átomo que no cumple el octeto: OF_2, SF_2, SF_4, SO_2, PCl_3 y BCl_3.

3. Representa la estructura de Lewis de las siguientes especies químicas: ión cianuro CN^-, ión nitrito o dióxonitrato (III) NO_2^- y ozono O_3.

4. Representa la estructura de los siguientes oxoácidos: nitroso o dioxonitrato (III) de hidrógeno HNO_2, nítrico o trioxonitrato (V) de hidrógeno HNO_3, sulfúrico o tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno H_2SO_4, clórico o trioxoclorato (V) de hidrógeno $HClO_3$ y carbónico o trioxocarbonato (IV) de hidrógeno H_2CO_3.

5. El nitrógeno se combina con el oxígeno para dar compuestos cuya fórmula molecular: NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_3, N_2O y N_2O_5 que son nombrados mediante nomenclatura estequiométrica. Investiga cuales son las posibles estructuras de Lewis de cada molécula.

6. El nitrógeno se combina con el hidrógeno para formar el azano o amoníaco, pero también da lugar a otras combinaciones como el diazano o hidrazina N_2H_4. Representa la estructura de Lewis de la hidrazina.

Modelo VSEPR

7. Dibuja un esquema indicando el ángulo del enlace de moléculas AX_2 lineal, AX_3 triangular y AX_4 tetraédrica, siendo A el átomo central y X el número de pares enlazantes.

8. Si el par solitario de un átomo central de un compuesto se designa por E (en el caso de tener dos pares solitarios por E_2, etc.), describe la geometría de moléculas del tipo AX_3E, AX_2E_2, $AX2E$ y AX_2.

9. Describe la geometría de las siguientes moléculas: H_2O, H_3O^+, PCl_3, H_2S, SCl_2, NH_4^+, BeH_2, SiH_4.

10. Describe la geometría de cada una de las moléculas que forman desde el boro hasta el flúor con el cloro.

Moléculas polares

11. Predecir cuales de las siguientes moléculas tienen enlaces polares y cuales de ellas son polares: BF_3, NF_3, $BeCl_2$, $CHCl_3$, I_2.

12. Indica cuales de las siguientes moléculas son polares: SO_2, CO_2, H_2O, NH_3, SO_3 y BeH_2.

13. Ordena según el aumento de polaridad las siguientes moléculas: HF, HI, HBr y HCl.

14. Ordena según el aumento de polaridad las siguientes moléculas: H_2O, H_2Te, H_2S y H_2Se.

15. Explica por qué es más polar la molécula de agua que la de F_2O a pesar de tener casi los mismos ángulos de enlace.

16. La molécula CS_2 no es polar mientras que OCS si que lo es, ¿donde crees que radica la diferencia?

5.4. PAU: Cuestiones

Cuestión 1
1. Ordena los siguientes elementos según su radio atómico (de mayor a menor): a) Si, Mg, S, P; b) Br, Cl, F, I.
2. Explica que tipo de enlace (o fuerza atractiva) se rompe en cada uno de los siguientes procesos: a) fusión del hielo; b) disolver cloruro de sodio en agua; c) vaporizar Br_2(l) a Br_2(g); d) fusión del diamante.

Cuestión 2 Para los elementos de Plata y Selenio, cuyos números atómicos respectivos son 47 y 34, indique:

1. Su situación en la tabla periódica (grupo y periodo).
2. Los números cuánticos de los electrones desapareados.
3. El estado de oxidación más probable en sus iones monoatómicos.

Cuestión 3 a) Escriba las estructuras de Lewis para el BF_3, NF_3 y F_2CO.
b) ¿Cual será la geometría de estas moléculas?
c) ¿Qué enlace de los que forma el flúor en las moléculas anteriores es polar?
d) ¿Cual o cuales de estas moléculas son polares?
Datos: Números atómicos: B=5; C=6; N=7; O=8; F=9.

Cuestión 4 Los elementos A, B, C y D tienen los siguientes números atómicos: 11, 15, 16 y 25. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Indique el ión más estable que puede formar cada uno de los elementos anteriores.
2. Escriba la estequiometría que presentarán los compuestos más estables que formen A con C, B con D y B con C.

Cuestión 5 De las siguientes moléculas: H_2O, CO_2 y NH_3. Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

1. Dibuje su estructura de Lewis.
2. Describa su forma geométrica.
3. ¿Serán moléculas polares?

Cuestión 6 Considere los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 11, 15 y 17 respectivamente. Discuta razonadamente la fórmula molecular más probable, así como el tipo de enlace (covalente o iónico) que se formará entre las siguientes parejas de elementos: a) A y C; b) B y C.

Cuestión 7 Conteste para cada uno de los elementos de la tabla periódica: A(Z=30), B(Z=35) y C (Z=1)

1. Sus configuraciones electrónicas.
2. Sus valencias iónicas.
3. Para las siguientes combinaciones entre ellos, determine cuales son posibles y qué tipo de enlace forman: (A con B), (B con B) y (C con B).

Cuestión 8 Dados los siguientes compuestos: BF_3, HF y SF_6, responda las siguientes cuestiones:

1. Represente las estructuras de Lewis.
2. Asigne las geometrías correspondientes.
3. Razone la existencia de polaridad en cada una de las moléculas.

Cuestión 9 Según la teoría del modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia, indique para las moléculas de metano CH_4; tricloruro de fósforo PCl_3; hexafluoruro de azufre SF_6:

1. el número de pares de electrones de enlace y de pares de electrones solitarios que presentan.
2. la ordenación espacial de los pares de electrones de valencia para el átomo central.
3. la geometría que presenta la molécula.

Cuestión 10 Ordene, razonando la respuesta, los siguientes elementos: sodio, aluminio, silicio, magnesio, fósforo y cloro según: a) su poder reductor; b) su carácter metálico; c) su electronegatividad.

Cuestión 11 a) Formule los siguientes compuestos: sulfato de sodio; óxido de aluminio; ácido hipoyodoso; 2-pentanol; etil-metil-amina. b)Nombre los siguientes compuestos: NaH_2PO_4 ; PbO_2 ; $BeCl_2$; $CH_3 - CONH_2$; $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$

Cuestión 12 a) Ordena razonablemente los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 3, 11 y 19 respectivamente, por orden creciente de su energía de ionización. b) Ordena razonablemente los elementos D, E y F cuyos números atómicos son 4, 6 y 9 respectivamente, por orden creciente de su radio atómico.

Cuestión 13 Considera las siguientes moléculas CCl_4, F_2O y NCl_3. Responde razonablemente las siguientes cuestiones:

1. Dibuja su estructura de Lewis.
2. Describe su forma geométrica.
3. Clasifica las moléculas anteriores como polares o apolares.

Cuestión 14 Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 10,15, 17 y 20.

1. Escribe la configuración electrónica de A, C^- y D^{2+} e indica el grupo al que pertenece cada uno de estos elementos.
2. De los cuatro elementos (neutros) indica, razonando la respuesta, cual tiene mayor energía de ionización y cual mayor radio atómico.

Cuestión 15 Responde razonadamente las siguientes cuestiones:

1. A partir de la estructura de Lewis de las móléculas BCl_3 y NCl_3, predecir su geometría e indicar si estas moléculas son o no polares.

2. ¿Cual es el origen de la polaridad de los enlaces covalentes? Ordena los siguientes enlaces por orden de polaridad creciente: $C-O$, $C-F$, $C-C$ y $C-N$.

Cuestión 16

1. Ordenar los siguientes elementos según el tamaño creciente de sus átomos. Justifica la respuesta. Fe, Mg, Ne, K, Cl, P.
2. Ordenar las siguientes especies químicas de mayor a menor tamaño. Justifica la respuesta. Na^+ F^- Mg^{2+} O^{2-} N^{3-} Al^{3+}.

Datos números atómicos: N:7, O:6, F:9, Ne:10, Na:11, Mg:12, Al:13, P:15, Cl:17, K:19.

Cuestión 17 Dadas las moléculas CF_4, CO_2, Cl_2, Cl_2CO, NCl_3, responder razonadamente las siguientes cuestiones:

1. representar su estructura de Lewis
2. predecir su geometría molecular
3. explicar si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

Cuestión 18 Agrupa las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que puedan representar elementos con propiedades químicas similares: $1s^22s^2$, $1s^22s^22p^3$, $1s^22s^22p^63s^2$, $1s^22s^22p^63s^1$, $1s^22s^22p^63s^23p^3$ y $1s^22s^1$. Indica justificando la respuesta si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

1. los elementos de un mismo grupo tienen el mismo número atómico,
2. los elementos del mismo periodo tienen fórmulas análogas para sus correspondientes compuestos,
3. el número atómico coincide con el número de protones del núcleo, pero no siempre coincide con el número de electrones de un átomo neutro,
4. el volumen del ión óxido O^{2-} es superior que el del átomo de neón.

Cuestión 19 Explica razonadamente:

1. el tipo de fuerzas intermoleculares que se producen entre moléculas de agua pura,
2. ¿por qué el etanol CH_3CH_2OH tiene un punto de ebullición más elevado que el dimetil éter CH_3-O-CH_3?

Cuestión 20 Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 12, 14, 17 y 37, respectivamente.

1. escribe la configuración electrónica de A^{2+}, B, C^- y D.
2. indica, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones referidas a los elementos A, B, C y D son verdaderas o falsas:
   a) el elemento que tiene el radio atómico más pequeño es B,
   b) el elemento D es el que tiene mayor energía de ionización,
   c) el elemento C es el que tiene mayor afinidad electrónica,
   d) cuando se combinan C y D se forma un compuesto molecular.

Cuestión 21 Dadas las moléculas H_2CO, PH_3, SF_2, SiH_4, responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. representa su estructura de Lewis,
2. predice su geometría molecular,
3. explica si cada una de las siguientes moléculas tiene o no momento dipolar.

Cuestión 22 La configuración electrónica de un elemento A es:
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

Explicar razonadamente si son correctas o no las afirmaciones siguientes:

1. El Sb(Z=51) tiene una energía de ionización menor que el átomo A.
2. El Sn(Z=50) tiene un radio atómico menor que el átomo A.
3. La energía de ionización del Cl(Z=17) es mayor que la del átomo A.
4. De la combinación del elemento A con el elemento de Z=35 se obtienen compuestos fundamentalmente iónicos.
5. El elemento A es más electronegativo que el elemento de Z=17.

Cuestión 23 Dadas las especies químicas OCl_2, BeH_2, BF_4^-, PCl_3, responder razonadamente las siguientes cuestiones:

1. Representar su estructura de Lewis
2. Predecir su geometría molecular
3. Explicar si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

Cuestión 24 Explicar qué tipo de enlace (o fuerza atractiva) se rompe en cada uno de los siguientes procesos:

1. disolver cloruro de sodio en agua
2. sublimar $CO_2(s)$ a $CO_2(g)$
3. fusión del hielo
4. fusión del diamante

Cuestión 25 Responde, justificando la respuesta, a las siguientes cuestiones:

1. si la configuración electrónica de la capa de valencia de un elemento es $4s^2 3d^{10} 4p^3$indica a qué periodo y a qué familia pertenece este elemento. ¿Qué estado de oxidación negativo puede tener?
2. ¿cual o cuales de las siguientes combinaciones son conjuntos válidos de números cuánticos para un electrón de un átomo de carbono en su estado fundamental? Razona la respuesta e indica por qué no son válidas el resto de combinaciones.

	n	l	m	s
b1	1	0	1	$\frac{1}{2}$
b2	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
b3	2	2	-1	$-\frac{1}{2}$
b4	3	1	-1	$\frac{1}{2}$

Cuestión 26 Dadas las especies químicas H_3O^+, NH_3, NH_2^-, NH_4^+ responder razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. representar su estructura de Lewis,
2. predecir su geometría molecular.

Cuestión 27

1. Explica cuales son las tendencias generales en las variaciones del tamaño atómico y de la primera energía de ionización en un período y en un grupo o familia de la tabla periódica (0,6).
2. Ordena los siguientes elementos según el tamaño creciente de sus átomos, justificando la respuesta: Si, Ne, F, Mg, S, K (0,7).
3. Ordena los siguientes elementos según el valor creciente de su primera energía de ionización, justificando las posibles anomalías, en su caso: Al, Ne, P, Mg, S, K (0,7).

Cuestión 28

1. Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas y predice su geometría molecular: N_2O, $SiCl_4$, OF_2, BCl_3 (1,2).
2. Indica, razonando la respuesta, si las moléculas N_2O, $SiCl_4$, OF_2 y BCl_3 son o no polares (0,8).

Cuestión 29 Sean dos elementos A y B cuyos números atómicos son Z(A)=28 y Z(B)=35. Contesta a las siguientes cuestiones:

1. Escribe la configuración electrónica del estado fundamental de ambos elementos (0,5).
2. ¿Qué elemento espera que tenga un valor de su primera energía de ionización más elevado? Razona la respuesta (0,5).
3. ¿Qué elemento tiene los átomos más pequeños? Razona la respuesta (0,5).
4. En caso de que los elementos A y B se pudieran combinar para formar un compuesto estable y neutro ¿cual es la fórmula que crees más probable para este compuesto? (0,5).

Cuestión 30 Dadas las moléculas; CS_2, $CHCl_3$, OCl_2 y PH_3, responde a las siguientes cuestiones:

1. Representa la estructura electrónica de Lewis de cada una de ellas (0,5).
2. Predice su geometría molecular (0,5).
3. Señala en cada caso si la molécula tiene o no momento dipolar (0,5).
4. ¿Qué hibridación presenta el átomo central de las moléculas $CHCl_3$ y PH_3 (0,5).

   Datos: números atómicos (Z): H: 1, C: 6, O: 8, P: 15, S: 16, Cl: 17.

Cuestión 31 Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Considera los siguientes elementos químicos: Ne, F, Na, Mg y O, ordena los elementos químicos por orden creciente de su primera energía de ionizaación. (0,7)

2. Indica el ión más probable que formarían los elementos anteriormente citados. (0,7)
3. Ordena las especies iónicas del apartado anterior por orden creciente de sus correspondientes radios iónicos. (0,6)

Cuestión 32 Considera las siguientes $CCl4$, $PCl3$, $OCl2$, y responde a las siguientes cuestiones:

1. Dibuja la estructura electrónica de Lewis de cada una de las moléculas. (0,5)
2. Indica la disposición espacial de los pares electrónicos que rodean al átomo central. (0,5)
3. Indica la geometría de cada de las moléculas. (0,5)
4. Discute la polaridad de cada una de las moléculas anteriores. (0,5)

Datos: números atómicos (Z): C (Z=6) ; O (Z=8) ; P (Z=15) ; Cl (Z=17).

Cuestión 33 Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Considera los siguientes elementos químicos: Ne, F, Na, Mg y O, ordena los elementos químicos por orden creciente de su primera energía de ionización. (0,7 puntos)
2. Indica el ión más probable que formarían los elementos anteriormente citados. (0,7 puntos)
3. Ordena las especies iónicas del apartado anterior por orden creciente de sus correspondientes radios iónicos. (0,6 puntos)

DATOS: Números atómicos (Z): O (Z = 8); F (Z = 9); Ne (Z = 10); Na (Z = 11); Mg (Z = 12)

Cuestión 34 Considera las moléculas CCl_4, PCl_3, OCl_2, y responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Dibuja la estructura electrónica de Lewis de cada una de las moléculas. (0,5 puntos)
2. Indica la disposición espacial de los pares electrónicos que rodean al átomo central. (0,5 puntos)
3. Indica la geometría de cada una de las moléculas. (0,5 puntos)
4. Discute la polaridad de cada una de las moléculas anteriores. (0,5 puntos)

DATOS: números atómicos (Z): C (Z=6) ; O (Z=8); P (Z=15) ; Cl (Z=17)

Cuestión 35

1. Escribe la configuración electrónica de cada una de las siguientes especies en estado fundamental: Cl, P^{3-}, Al^{3+}. (0,9 puntos)
2. Ordena los elementos químicos P, Na, Si, Mg, S, Ar, Al, Cl, según su primera energía de ionización, razonando la respuesta. (1,1 puntos)

Datos: Números atómicos: P(15), Na(11), Si(14), Mg(12), S(16), Ar(18), Al(13), Cl(17).

Cuestión 36 Considera las siguientes especies químicas: SiH_4, PH_3, NH_4^+ y H_2S. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Dibuja la estructura de Lewis de cada una de las especies químicas propuestas (0,6 puntos)
2. Deduce la geometría de cada una de las especies químicas anteriores. (0,8 puntos)
3. Indica si las moléculas SiH4 , PH3 y H2S son polares o no. (0,6 puntos)

Cuestión 37 Considera los elementos 4, 11, 17 y 33. Razona y justifica cada uno de los siguientes apartados: (0,5 cada apartado)

1. Escribe la configuración electrónica, señalando los electrones de la capa de valencia.
2. Indica a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si es o no metal.
3. Ordena de menor a mayor los elementos según su electronegatividad.
4. ¿Qué estado de oxidación será el más frecuente para cada elemento?

Cuestión 38 Justifica razondamente para las siguientes moléculas BF_3, NF_3 y F_2CO:

1. La geometría de las moléculas.(0,9)
2. ¿Qué enlace de los queforma el flúor en las moléculas es más polar? (0,6)
3. ¿Cual o cuales de estas moléculas son polares? (0,5)

Datos: Números atómicos: B=5, C=6, N=7, O=8, F=9.

Cuestión 39 Explica razonadamente, justificando la respuesta, si son ciertas las siguientes afirmaciones:

1. Cl_2O es una molécula polar. (0,6 puntos)
2. La primera energía de ionización del potasio es menor que la del litio. (0,6 puntos)
3. El triyoduro de boro, BI_3, es de forma trigonal plana, mientras que el triyoduro de fósforo, PI_3, es pirámide trigonal. (0,8 puntos)

Cuestión 40 Dadas las moléculas HCN, F_2O, NCl_3, $SiCl_4$, responde razonadamente las siguientes cuestiones:

1. representa la estructura de Lewis de cada una de ellas (0,8 puntos)
2. predice su geometría molecular (0,8 puntos)
3. explica en cada caso si la molécula tiene o no momento dipolar (0,4 puntos)

Datos: números atómicos H(1) C(6) N(7) O(8) F(9) Si(14) Cl(17)

Cuestión 41 Considera los elementos X, Y, Z, cuyos números atómicos son 20, 35 y 37, respectivamente. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones.

1. Ordena los elementos X, Y, Z en orden creciente de su energía de ionización. (0,6 puntos)
2. Indica el ión má probable que formará cada uno de los elementos anteriores. (0,7 puntos)
3. Indica la fórmula empírica más probable del compuesto formado por el elemento X (Z=20) y el elemento Y (Z=37). (0,7 puntos)

Cuestión 42

1. Representa la estructura de Lewis del tricloruro de nitrógeno, NCl_3, describe razonadamente su geometría, represéntala y justifica si esta molécula es o no polar. (1,2 puntos)
2. A partir de los resultados anteriores y teniendo en cuenta la posición relativa del N y del P en la tabla periódica, indica si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones referidas a la molécula de PCl_3:
   a) Al átomo de P le rodean tres pares de electrones. (0,2 puntos)
   b) El átomo de fósforo no presenta ningún par de electrones solitarios. (0,2 puntos)
   c) La distribución de pares electrónicos alrededor del átomo de P es tetraédrica. (0,2 puntos)
   d) El PCl_3 presenta una geometría trigonal plana. (0,2 puntos)

   Datos: Números atómicos (Z): N (Z=7), Cl (Z=17), P (Z=15)

Cuestión 43 Considera los elementos A, B y C de números atómicos 10, 11 y 12 respectivamente, y responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Asigna los valores siguientes, correspondientes a la primera energía de ionización, a cada uno de los tres alementos del enunciado: 496 kJ/mo, 738 kJ/mol, 2070 kJ/mol. (1 punto)
2. Indica el ión más probable que formarán los elementos B y C, y justifica cual de ellos tendrá un mayor radio iónico. (1 punto)

Cuestión 44 Considera las moléculas CS_2, CH_3Cl, H_2Se, NCl_3 y respponde razonadamente a las siguientes cuestiones:

1. Representa la estructura de Lewis de cada una de estas moléculas. (0,8 puntos)
2. Predice su geometría molecular. (0,8 puntos)
3. Explica, en cada caso, si la molécula tiene o no momento dipolar. (0,4 puntos)

Datos: Números atómicos: H = 1 ; C = 6 ; N = 7 ; S = 16 ; Cl = 17 ; Se = 34.

Capítulo 6

Cinética y equilibrio

6.1. Cinética química

La mezcla de gases oxígeno e hidrógeno puede permanecer inalterable durante mucho tiempo y no dar lugar a la formación de agua, se podría decir que es una mezcla estable. Sin embargo si se consulta la energía libre de Gibbs de formación del agua se observará que es negativa $-237,2\,kJ/mol$, lo que significa que es una reacción espontánea o dicho de otra manera la mezcla de oxígeno e hidrógeno es termodinámicamente inestable; pero sin embargo al no producirse la reacción también puede decirse que es una mezcla estable desde el punto de vista cinético, su velocidad de reacción es prácticamente cero, no hay una situación de equilibrio.

La cinética química trata de describir la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas, mientras que la termodinámica se ocupa de las variaciones de energía ocurridas en las mismas, y el equilibrio describe un tipo de reacciones en las que los reactivos y productos coexisten.

6.1.1. Velocidad de reacción

Se define velocidad de reacción como el cambio de concentración de los reactivos o de los productos en función del tiempo. Para una reacción escrita de la forma $A \rightarrow B$ la expresión de la velocidad sería:

$$v = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \tag{6.1}$$

En el caso de una reacción real con coeficientes estequiométricos diferentes de la unidad como es el caso de la reacción de formación del amoniaco $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ la velocidad con la que disminuye la concentración de hidrógeno es tres veces mayor a la del nitrógeno, ya que por cada mol que descienda la concentración de nitrógeno la de hidrógeno lo hace en tres, por esta razón se cumple la siguiente igualdad:

$$v = \frac{-\Delta[N_2]}{1\Delta t} = \frac{-\Delta[H_2]}{3\Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{2\Delta t}$$

Generalmente la velocidad de una reacción disminuye conforme progresa la misma y por lo tanto cabe preguntarse cuales son los factores que influyen en la

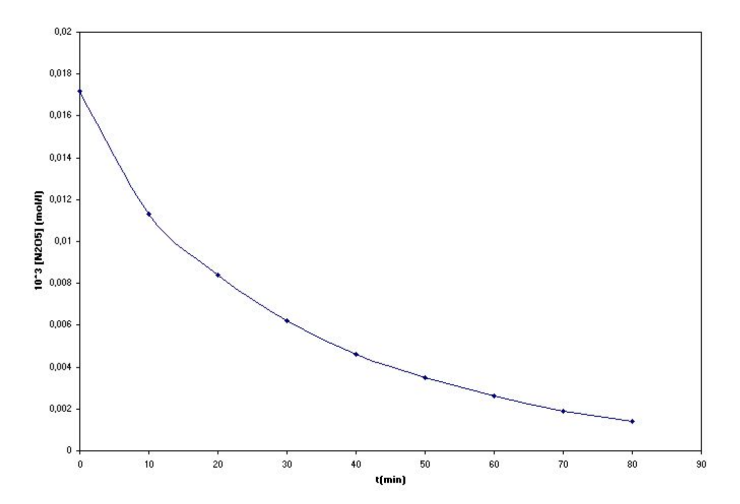


Figura 6.1: Concentración de N_2O_5 en función del tiempo para la reacción de descomposición de dicho gas.

velocidad de una reacción. En una primera aproximación debe depender de la frecuencia de los choques entre las partículas de los reactivos, frecuencia que se eleva mediante la subida de temperatura o el aumento de la concentración de los reactivos.

Experimentalmente existe una relación entre la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos llamada ley de velocidad que para una ecuación del tipo $A \rightarrow productos$ tiene la forma: $v = k[A]$, donde k es una constante dependiente de la temperatura.

La ley de velocidad para una reacción del tipo de $aA + bB \rightarrow productos$ tiene la forma:

$$v = k[A]^m[B]^n \tag{6.2}$$

donde k es una constante dependiente de la temperatura y m y n, que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b, reciben el nombre de orden de la reacción referido al reactivo A y B respectivamente, siendo la suma de ambos el orden global de la reacción. El orden de la reacción es la potencia a la que está elevada la concentración del reactivo respectivo, obtenido experimentalmente que, como posteriormente se verá, depende del mecanismo de la reacción y no de su estequiometría, puede ser un número real.

Del estudio experimental de la reacción del monóxido de carbono y del dióxido de nitrógeno en la que se obtiene dióxido de carbono y monóxido de nitrógeno se obtienen los datos de la tabla (6.1). Se observa que si se reduce la concentración del NO_2 a la mitad la velocidad también se reduce a la mitad, lo mismo ocurre si se reduce a la mitad la concentración de CO en ambos casos manteniendo la temperatura constante, por lo que puede escribirse la ley de velocidad para esta reacción a 600 K como:

$$v = k[CO][NO_2]$$

y para el caso en que la reacción se produjera a la temperatura de 660 K la ley

$[CO]$	$[NO_2]$	T (K)	velocidad inicial (mol/L/min)
0,2	0,2	600	0,48
0,2	0,1	600	0,24
0,1	0,1	600	0,12
0,1	0,1	660	0,93

Cuadro 6.1: Velocidad inicial de la reacción $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ en función de la temperatura y de las concentraciones de los reactivos.

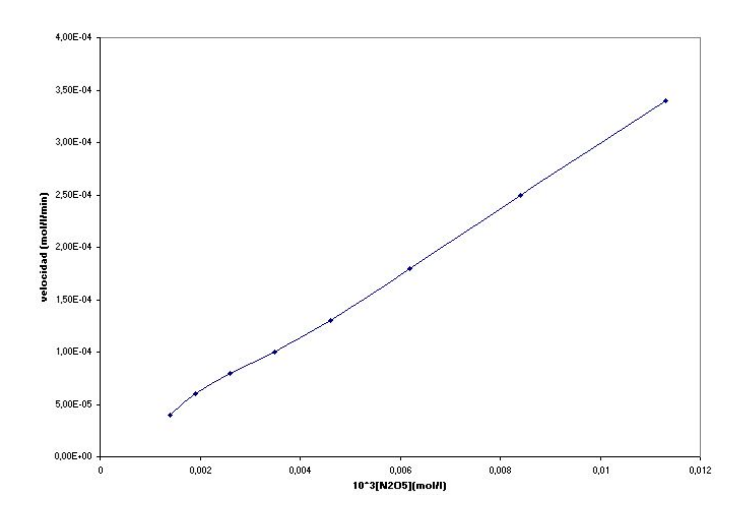


Figura 6.2: Velocidad de descomposición del N_2O_5 según la reacción $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ en función de la concentración de N_2O_5, que demuestra que la ley de velocidad no es proporcional al cuadrado de la concentración de este gas, sino que es de primer orden $v = k[N_2O_5]$.

de velocidad sería:

$$v = k'[CO][NO_2]$$

De las anteriores expresiones se deduce que la reacción estudiada es de primer orden respecto del CO y de primer orden respecto del NO_2, siendo de segundo orden la reacción global.

Dado que la ley de velocidad de cualquier reacción tiene que determinarse experimentalmente, no depende necesariamente de los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada, existen métodos como son el de la velocidad inicial y el de la ley integrada.

El primer método mide la velocidad al principio de la reacción cuando las concentraciones iniciales de los reactivos no han variado significativamente, posteriormente se va variando una de las concentraciones dejando el resto constantes y se mide de nuevo la velocidad, repitiéndose para cada reactivo. El segundo determina el orden a partir de la gráfica que relaciona la variación de la concentración con el tiempo, por ejemplo si se obtiene una recta la reacción es de orden cero, si es una recta pero del logaritmo de la concentración es de orden

uno, si es la gráfica de la función inversa es de orden dos.

La importancia del orden de reacción estriba en que proporciona información sobre el mecanismo de la reacción y permite la optimización de los procesos químicos.

6.1.2. Factores que influyen en la velocidad de una reacción

Es evidente que los átomos de los compuestos que constituyen los reactivos de una reacción deben chocar entre ellos para que se produzca un reordenamiento de los átomos con la consiguiente formación de productos, y en estas colisiones debe tener importancia la frecuencia con la que se den y la eficacia del choque puesto que deben romperse enlaces de estructuras que tienen una determinada geometría.

La teoría cinética de gases permite obtener el número de colisiones que se producen entre dos gases, para hacerse una idea 0,2 moles de dos gases dentro de un volumen de un litro a la presión de 0,5 atm y 25ºC colisionan del orden de $6{\cdot}10^{30}$ partículas por segundo es decir unos 10^7 moles/s, esto significa que si cada choque diera lugar a otra partícula nueva la reacción duraría bastante poco, con un simple cálculo $0{,}02\text{mol}/10^7\text{mol/s}$ se obtiene que en unos 10^{-9} segundos la reacción se produce de forma casi instantánea. Sin embargo las reacciones realmente no son tan rápidas, lo que hace pensar que no todos los choques son efectivos y en ellos debe influir la orientación.

La forma de las moléculas influye en que las colisiones entre ellas sean efectivas, sólo una fracción pequeña de los choques se hace con la orientación debida, principalmente cuando las moléculas son grandes y complicadas.

Otras veces hay colisiones que se realizan con la orientación debida y no consiguen formar nuevos productos, es posible que la energía del choque no es la suficiente como para distorsionar y romper los enlaces de los reactivos. Cabe pues hablar de una energía mínima para que se produzca una reacción determinada llegando a un estado de distorsión llamado complejo activado que a partir de él se formen los productos, es la llamada energía de activación que debe ser la que absorban los reactivos para alcanzar el estado activado.

Prácticamente la velocidad de las reacciones aumenta con la temperatura, puesto que la energía cinética media de la partículas aumenta y con ello el número de partículas que superan la energía de activación necesaria para producir una reacción. El químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927) propuso una ecuación que muestra la relación de la constante de la ley de velocidad de una reacción con la energía de activación E_a y la temperatura:

$$k = Ae^{-\dfrac{E_a}{RT}} \tag{6.3}$$

siendo A una constante que depende de los choques con la orientación adecuada por unidad de tiempo relacionada con la naturaleza de los reactivos (tamaño de las partículas, superficie efectiva en el caso de sólidos, etc.).

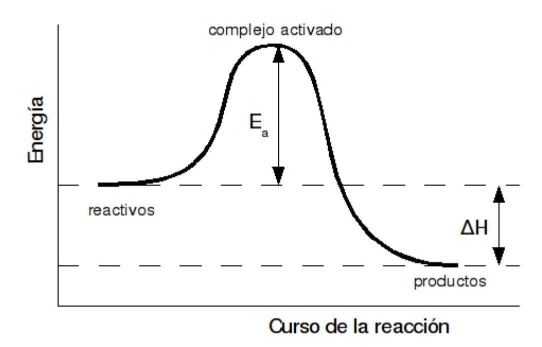
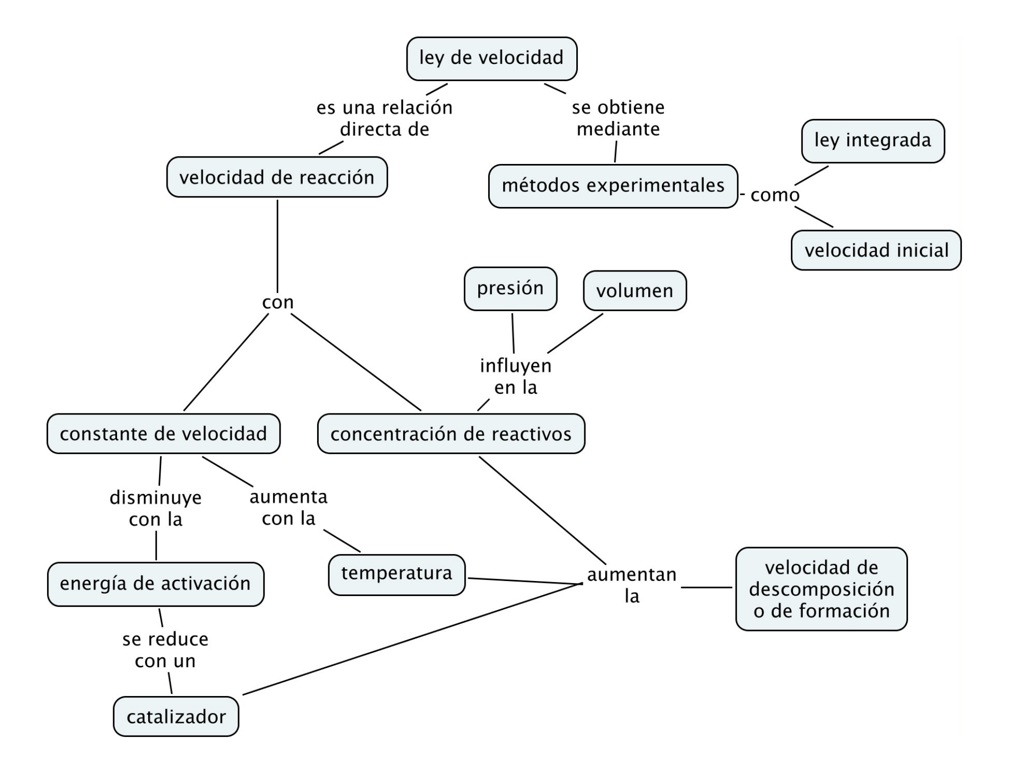


Figura 6.3: Diagrama de energía para una etapa de una reacción, donde se muestra la energía de activación E_a y de forma figurada el complejo activado. La energía de activación correspondiente a la reacción inversa será igual a $\Delta H + E_a$.

La teoría de las colisiones, derivada de la teoría cinético-molecular, propone que para que pueda producirse una reacción química es preciso que sus partículas experimenten colisiones, y por ello esta teoría propone que la velocidad con la que se producirá la reacción dependerá de la frecuencia de los choques (concentración, estado de agregación de los reactivos, velocidad,...), de la frecuencia de los choques con orientación adecuada (naturaleza de los reactivos) y la frecuencia de los choques con energía suficiente para llegar al estado de transición (temperatura).



6.1.3. Mecanismos de reacción

El conocimiento de la velocidad de reacción puede aportar mucha información y más exacta sobre el proceso de una transformación de los reactivos en productos, además de verse influenciada esta velocidad por las variaciones de concentración y temperatura.

La reacción química más simple es aquella que se produce en una sola etapa, llamándose reacción elemental; las reacciones elementales se clasifican por el número de moléculas intervinientes en la transformación, es decir el número de moléculas que deben colisionar simultáneamente, término llamado molecularidad

El tipo más frecuente es aquel en que dos moléculas de reactivos colisionan para dar los productos, por ejemplo $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$, son reacciones de molecularidad bimolecular. Cabe esperar, como así se confirma en la práctica, que estas reacciones son de segundo orden, y por lo tanto su ley de velocidad depende de las concentraciones de ambos reactivos $v = k[NO][O_3]$.

Por la misma razón hay reacciones elementales que son trimoleculares y evidentemente la probabilidad de que ocurra la colisión simultánea de tres moléculas es mucho más pequeña que cuando están involucradas dos solamente, no obstante la molecularidad es tres y sería una reacción de tercer orden. En el caso en que la reacción involucre la colisión simultánea de cuatro moléculas la probabilidad es tan pequeña que hace pensar que el mecanismo de la reacción sea de otra manera, es decir que se realice en varias etapas más sencillas, a través de varias reacciones elementales.

Existen reacciones que no necesariamente tienen que darse por la colisión de dos moléculas, como el caso de descomposición o reorganización interna de una molécula $A \rightarrow productos$, son reacciones elementales unimoleculares y de primer orden por ser la velocidad proporcional a la concentración de una sola sustancia reactiva $v = k[A]$. También hay reacciones que son de orden cero al no depender de la concentración del reactivo, por ejemplo la descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno.

La molecularidad y el orden de reacción coinciden en las reacciones elementales:

etapa elemental	molecularidad	ley de velocidad
$A \rightarrow$productos	unimolecular	$v = k[A]$
$A + B \rightarrow$productos	bimolecular	$v = k[A][B]$
$A + A \rightarrow$productos	bimolecular	$v = k[A]^2$
$2A + B \rightarrow$productos	trimolecular	$v = k[A]^2[B]$

Se ha comprobado en las reacciones elementales que la ley de velocidad coincide con la ecuación ajustada de la reacción, cosa que no ocurre cuando la reacción se produce en varios pasos sucesivos.

Por ejemplo en el caso de la reacción $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ la ley de velocidad deducida experimentalmente es $v = k[N_2O_5]$, no coincide con la ecuación ajustada de la reacción y es un indicio para sugerir que debe producirse mediante un mecanismo diferente al de una reacción elemental.

Si fuera una reacción elemental deberían colisionar dos moléculas de N_2O_5 siendo una reacción bimolecular y por lo tanto de segundo orden, sin embargo la experiencia dice que es de primer orden, y que la reacción debe darse a través de un proceso más complicado que implique dos o más reacciones elementales y sucesivas. Se cree que la descomposición del pentaóxido de dinitrógeno tiene lugar según las etapas:

$$\begin{aligned} 2[N_2O_5 &\rightarrow NO_2 + NO_3]\ (lento) \\ NO_2 + NO_3 &\rightarrow NO + NO_2 + O_2\ (rápido) \\ NO + NO_3 &\rightarrow 2NO_2\ (rápido) \end{aligned}$$

Se observa que esta reacción se da a través de tres etapas elementales siendo la primera unimolecular y las dos siguientes bimoleculares, que constituyen el mecanismo de la reacción, siendo la suma de cada reacción elemental coincidente con la global. Cada paso no se produce a la misma velocidad, siendo el proceso más lento el que determina la velocidad global, en este ejemplo coincide con la primera etapa que es unimolecular y por tanto de primer orden.

Los productos intermedios de reacción son los productos que se obtienen en las etapas consecutivas y que se consumen en las siguientes etapas sin aparecer en los productos finales, que por lo general se trata de moléculas poco habituales muy reactivas que desempeñan un papel muy importante en las reacciones.

Como conclusión se establece que un mecanismo es aceptable si es coherente con la ley de velocidad y con toda la información disponible en torno a la reacción.

6.1.4. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin consumirse, esto significa que debe afectar al mecanismo de la reacción y disminuir la energía de activación. Es al mismo tiempo reactivo y producto y al no consumirse no se incluye en la ecuación ajustada, y además no influye en el aspecto termodinámico de la reacción. Si el catalizador está en el mismo estado de agregación (fase) que los reactivos se dice que es un catalizador homogéneo y cuando está en una fase distinta heterogéneo.

La descomposición del ozono en presencia del monóxido de nitrógeno es un ejemplo de catálisis homogénea, para analizar este ejemplo se describirá previamente el equilibrio de formación y desintegración del ozono de forma natural.

El ozono estratosférico (15 a 25 km) se descompone por la incidencia de la radiación ultravioleta de longitudes de onda comprendidas entre 240 nm y 310 nm según la reacción:

$$O_3 \overset{luzUV(\lambda=240-310)\,nm}{\longrightarrow} O + O_2$$

El oxigeno se descompone por acción de la luz UV con longitudes de onda inferiores a 240 nm:

$$O_2 \overset{h\nu}{\longrightarrow} 2O$$

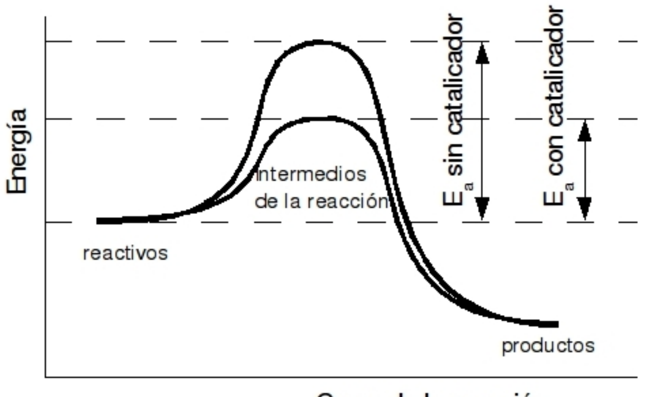


Figura 6.4: Un catalizador aumenta la velocidad de una reacción modificando el mecanismo de la misma y disminuyendo la energía de activación. Con catalizador el proceso se realiza en dos etapas, reactivos → intermedios, e intermedios → productos.

y vuelve a reaccionar inmediatamente con moléculas de oxígeno para formar ozono:

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

Estas dos reacciones de formación y descomposición del ozono constituyen un equilibrio en la capa de ozono estratosférico, que puede ser roto si aparece monóxido de nitrógeno NO originado por los gases de combustión de los aviones a reacción (18 km), según la secuencia de reacciones siguiente:

$$\begin{aligned} NO + O_3 &\rightarrow O_2 + NO_2 \\ NO_2 + O &\rightarrow NO + O_2 \\ O_3 + O &\rightarrow 2O_2 \end{aligned}$$

siendo la reacción global la tercera, que muestra como el ozono se consume y el monóxido de nitrógeno se regenera, el NO es el catalizador en la reacción entre el ozono y los átomos libres de oxígeno, y el NO_2 es un producto intermedio de reacción.

6.2. Equilibrio químico

Muchas reacciones químicas no transcurren completamente al no ser eliminado en su totalidad uno o varios cualesquiera de los reactivos, de forma se alcanza un estado donde las concentraciones finales de reactivos y productos no varía, se dice que la reacción ha alcanzado el equilibrio.

La Termodinámica permite saber cuando una reacción se produce de forma espontánea ($\Delta G^o < 0$) y cuando una reacción alcanza el equilibrio ($\Delta G^o = 0$), en el equilibrio es igual de probable que la reacción se produzca a la derecha

como a la izquierda, coexistiendo reactivos y productos de una misma reacción. La cinética química permite conocer la velocidad con la que se producen las reacciones, que lógicamente será la misma en ambos sentidos cuando se alcance el equilibrio entre reactivos y productos.

El hecho de que una reacción química haya llegado al equilibrio cuando las concentraciones de reactivos y productos no varían con el tiempo, no significa que las semireacciones se paren, todo lo contrario no cesan siendo la velocidad con la que reaccionan los productos igual a la velocidad de los reactivos, siempre que no varíen las condiciones iniciales.

Es posible asignar al equilibrio una cierta cantidad denominada constante de equilibrio, que permite conocer cuando se alcanza, siendo una cantidad que depende de las concentraciones de los reactivos y productos, de la temperatura y la presión. Esto es interesante en muchos procesos industriales, como la obtención de amoníaco, porque permite conocer en qué condiciones se obtiene el mejor rendimiento.

6.2.1. Equilibrio en fase gaseosa

El cobre metálico reacciona con ácido nítrico y produce nitrato de cobre (II), una disolución de color verde oscuro, dióxido de nitrógeno de color pardo-rojizo y agua, según la siguiente reacción ajustada:

$$Cu(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Si el ácido nítrico hubiera estado diluido, el gas obtenido habría sido el monóxido de nitrógeno que es incoloro y el nitrato de cobre disuelto habría tomado una coloración azul típica de la hidratación de los iones de cobre: $3Cu(s) + 8HNO_3(ac) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$.

Al elevar la temperatura del recipiente que contiene NO_2 la coloración parda se hace más intensa, y se hace más pálida al descender la temperatura. La razón se encuentra en el hecho de que el NO_2 se combina entre sí para dar lugar a un gas incoloro N_2O_4 tetraóxido de dinitrógeno de manera que lo que realmente se tiene es una mezcla de dos gases cuyas concentraciones dependen de la temperatura y que se encuentran en equilibrio a una temperatura determinada según la ecuación:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad \Delta H^o = -57kJ$$

La tabla (6.2)muestra, a modo de ejemplo, las concentraciones de cuatro muestras de una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4:

Cuadro 6.2: Concentraciones en mol/l a 25°C

$[NO_2]$	0,0508	0,0457	0,0480	0,0524
$[N_2O_4]$	0,555	0,452	0,491	0,592

Con cuyos datos se repite la siguiente operación:

$$\frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

y se obtiene la misma cantidad, 215,6 $(mol/l)^{-1}$, siendo esta la que representa el equilibrio existente entre los dos gases a esta temperatura, recibiendo el nombre de constante de equilibrio referida a las concentraciones de ambos gases:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 215,6$$

Esta cantidad significa que la reacción está desplazada hacia la derecha a esta temperatura de 298 K, porque al ser mayor el numerador de la fracción indica que la concentración de productos es mayor que la de reactivos. Sin embargo a 500 K (227ºC) la constante tiene el valor $K_c = 0,024$ lo que indica que la reacción está desplazada a la izquierda, se forman más reactivos que productos o es mayor la concentración de reactivos que la de productos.

La constante de equilibrio tiene la forma:

$$K_c = \frac{[P1]^x[P2]^y...[Pm]^m}{[R1]^a[R2]^b...[Rn]^n} \tag{6.4}$$

para una ecuación ajustada como:

$$aR1 + bR2 + ... + nRn \leftrightarrow xP1 + yP2 + ... + mPm$$

donde a, b, n, x, y, m representan los coeficientes estequiométricos, R y P las fórmulas de los reactivos y productos, y [R] y [P]las concentraciones (en mol/l) de los reactivos y productos, expresión que se conoce como ley de acción de masas.

La constante de equilibrio para la reacción de formación del N_2O_4 a partir del NO_2 se escribe como se ha hecho arriba y en el caso que queramos escribir la reacción de descomposición $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ la constante:

$$K_{c(descomposición)} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

y es evidente que la relación entre ambas constantes es:

$$K_{c(formación)} = \frac{1}{K_{c(descomposición)}} \tag{6.5}$$

En ocasiones y al tratarse de gases las cantidad de sustancia se indica por su presión parcial, por este motivo es interesante saber expresar la constante de equilibrio referida a las presiones K_p así como su relación con la referida a las concentraciones. De la ecuación de los gases se obtiene la relación entre la concentración molar de un gas y su presión parcial:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

en el caso de tener una reacción tipo $aA(g) \leftrightarrow bB(g)$ al escribir la expresión de la constante de equilibrio sustituimos la concentración por su nuevo valor relativo a la presión:

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a} = \frac{\frac{p_B^b}{(RT)^b}}{\frac{p_A^a}{(RT)^a}} = \frac{p_B^b}{p_A^a}(RT)^{-(b-a)} = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

siendo Δn la variación entre el número de moles de los productos y los reactivos y la constante referida a las presiones parciales:

$$K_p = \frac{p_B^b}{p_A^a} \tag{6.6}$$

6.2.2. Cociente de reacción y cálculo de concentraciones en el equilibrio

Al mezclar reactivos y productos en cantidades iniciales sin atender a ningún criterio, la reacción alcanzará el equilibrio disminuyendo o aumentando la concentración de reactivos y de productos hasta que se cumpla K_c o K_p para esta reacción a una determinada temperatura.

Para saber cómo será la variación de las concentraciones iniciales se compara el valor de la constante de equilibrio para esa reacción K_c con el cociente de reacción Q que para una reacción genérica, se sustituyen las concentraciones de la ecuación de la ley de masas por los valores iniciales de cada sustancia.

De esta comparación se deduce que si $Q < K_c$ aumentará la concentración de los productos hasta que se alcance el equilibrio, si $Q > K_c$ aumentará la concentración de los reactivos hasta que se alcance el equilibrio, y si $Q = K_c$ la reacción ya se encuentra en el equilibrio.

Ejemplo 1 *La reacción $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$ tiene una constante de equilibrio referida a las presiones parciales $K_p = 0,14\ atm^{-1}$ a 900K. En una experiencia concreta se llena un recipiente con trióxido de azufre a una presión parcial de 0,10 atm, con oxígeno a 0,20 atm y dióxido de azufre también a 0,20 atm, y se quiere saber si esta mezcla alcanza el equilibrio en esas condiciones.*

Para ello se determina primero el cociente de reacción para las condiciones iniciales:

$$Q = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2 (p_{O_2})} = \frac{0,10^2}{0,20^2 \cdot 0,20} = 1,25\ atm^{-1}$$

puesto que $Q > K_c$ para que se alcance el equilibrio debe disminuir la concentración de los productos para que Q disminuya y se iguale a la constante de equilibrio, de esta manera aumentará la concentración de SO_2 y de O_2, produciéndose la reacción hacia la izquierda.

La constante de equilibrio de una determinada reacción permite averiguar las concentraciones de los reactivos y productos presentes en el equilibrio a partir de unas cantidades iniciales dadas.

Ejemplo 2 *Los gases yodo e hidrógeno reaccionan para dar yoduro de hidrógeno según la reacción ajustada $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$, en el caso de que se mezclaran a 698K de temperatura 0,2 mol de H_2 con 0,2 mol de I_2 en un recipiente de 10 litros. Calcula la concentración de HI obtenida y la disminución de las concentraciones iniciales de los reactivos si se sabe que la constante de equilibrio para esta reacción a esta temperatura $K_c = 54,4$.*

Como la reacción ajustada informa que por cada x mol/l formado de HI ha debido reaccionar la mitad de H_2 y de I_2 puede escribirse la siguiente tabla:

	H_2	$+ I_2$	$\leftrightarrow 2HI$
cantidades iniciales	*0,2 mol*	*0,2 mol*	*0*
cantidades de equilibrio	*0,2-x*	*0,2-x*	*2x*
concentraciones de equilibrio	$\frac{0,2-x}{10}$	$\frac{0,2-x}{10}$	$\frac{2x}{10}$

se aplica la ley de acción de masas y se resuelve la ecuación:

$$\frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,2-x}{10}\right)\left(\frac{0,2-x}{10}\right)} = 54,4$$

se saca la raíz cuadrada a ambos miembros de la igualdad quedando:

$$\frac{2x}{0,2-x} = 7,38$$

y finalmente se obtiene que $x = 0,1564$*, siendo la cantidad de* HI *formado el doble 0,2128 mol y la que queda de ambos reactivos es* $0,2 - x = 0,2 - 0,1564 = 0,0436$ *mol, tanto de* I_2 *como de* H_2*, siendo estas cantidades de sustancia constantes en el equilibrio a 698K.*

6.2.3. Efecto de las condiciones sobre la constante de equilibrio

Las concentraciones iniciales de reactivos y productos, la temperatura y la presión son condiciones que afectan a una reacción en equilibrio y en algunos casos a la constante de equilibrio.

Si se hace variar una de las concentraciones iniciales de alguna de las sustancias implicadas en una reacción en equilibrio, y se mantienen constantes la temperatura y la presión, la constante de equilibrio no sufre alteraciones en su valor, pero el cociente de reacción Q es diferente de la constante de equilibrio K_c o K_p que conducirá a que si, por ejemplo se ha aumentado la concentración de uno de los productos, la reacción se desplazará hacia la izquierda para hacerla disminuir y aumentar la concentración de los reactivos.

Para saber que ocurrirá si se mantiene constantes las concentraciones iniciales y la presión pero se varía la temperatura, un simple análisis de las tablas (6.3)y (6.4) sobre la reacción exotérmica de formación del amoníaco y sobre la reacción endotérmica de descomposición del N_2O_4, en las que se indica el valor de la constante de equilibrio, la temperatura y la entalpía de la reacción, conduce a lo siguiente: que la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura si la reacción es exotérmica y la constante de equilibrio aumenta si la reacción es endotérmica; en el primer caso donde la formación de productos es exotérmica y la de reactivos endotérmica, al elevarse la temperatura favorece la reacción endotérmica, por este motivo la constante disminuye; en el segundo donde la formación de productos es endotérmica si se eleva la temperatura se favorece esta reacción y por lo tanto aumenta la constante de equilibrio.

Un aumento de la presión permaneciendo invariables la temperatura y las concentraciones iniciales, conduce a una disminución de volumen y por tanto a

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
T(K)	$K_p(atm^{-2})$	ΔH^o (kJ/mol)
298	$6{,}76 \cdot 10^5$	-92,4
400	40,7	-96,9
500	0,0355	-101,3
600	0,00166	-105,8

Cuadro 6.3: Reacción de formación del amoniaco

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$		
T(K)	$K_p(atm^{-2})$	ΔH^o (kJ/mol)
298	0,115	58
400	47,9	57,7
500	$1{,}7 \cdot 10^3$	57,4
600	$1{,}78 \cdot 10^4$	57,1

Cuadro 6.4: Reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno

un aumento de las concentraciones iniciales de todas las sustancias que forman parte de la reacción en equilibrio. La reacción se desplazará hacia los reactivos o hacia los productos que contengan el menor número de moles; en el caso de la reacción de formación del amoníaco se obtienen 2 mol de gas amoníaco por cada 4 mol de reactivos, al aumentar la presión se favorece esta formación ya que si la reacción fuera completa 2 mol ocupan un volumen menor que 4 mol y su presión parcial disminuiría.

Estas experiencias y razonamientos condujeron al establecimiento del principio de Le Chatelier (Henry Louis, 1850-1936): si se modifica cualquiera de las condiciones que afectan a un equilibrio, el equilibrio se desplaza en el sentido adecuado para minimizar la citada modificación.

Si disminuye la concentración inicial de una sustancia el equilibrio se desplaza favoreciendo su aumento, si se eleva la temperatura en una reacción exotérmica el equilibrio se desplaza hacia la reacción endotérmica, y si se aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la formación de gases con menor presión parcial.

6.2.4. Equilibrios heterogéneos

Los equilibrios vistos anteriormente tenían la particularidad de que todas las sustancias intervinientes en las reacciones eran gases, por este motivo reciben el nombre de equilibrios homogéneos por estar todas las sustancias en la misma fase.

En otros casos en los que participan sólidos, líquidos y gases simultáneamente en una reacción en equilibrio son referidos como heterogéneos, como por ejemplo la descomposición térmica del carbonato de calcio $CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ o la disolución de una sal poco soluble como el sulfato de calcio en agua $CaSO_4(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$.

La constante de equilibrio para la descomposición térmica del carbonato de

calcio se escribiría así:

$$K'_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

pero la concentración en mol/l de un sólido está relacionada con la densidad del mismo y en la reacción permanece constante, por lo que puede reescribirse la expresión para una nueva constante que esta si que es la que hace referencia a la constante del equilibrio heterogéneo:

$$K_c = \frac{K'_c[CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2]$$

o referida a las presiones parciales: $K_p = p_{CO_2}$.

En general, para equilibrios heterogéneos, las concentraciones de los sólidos y líquidos no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio; dichas concentraciones son constantes y se incluyen en el valor de la constante de equilibrio.

Producto de solubilidad

Un caso particular de equilibrios heterogéneos es el presentado por las disoluciones saturadas de sales poco solubles, en las que la concentración de iones disueltos es tan pequeña que puede considerarse nula la variación de la concentración inicial de la sal. Si se aplica la regla general a equilibrios heterogéneos a la disolución del sulfato de calcio cuya ecuación ha sido escrita más arriba:

$$[K_c = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

$$K_c[CaSO_4] = K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

que da lugar a una nueva constante llamada constante del producto de solubilidad K_{ps}, que expresa el equilibrio dinámico entre la sal que disuelve y la que precipita.

Para una disolución saturada de compuesto iónico poco soluble representado por la reacción en equilibrio $A_aB_b \leftrightarrow aA^{x+} + bB^{y-}$ el producto de solubilidad viene dado por:

$$K_{ps} = [A^{x+}]^a[B^{y-}]^b \qquad (6.7)$$

Si se conoce la solubilidad de un compuesto iónico puede obtenerse la constante de equilibrio del producto de solubilidad, y al contrario si se conoce dicha constante puede obtenerse la solubilidad.

Ejemplo 3 *Determina la K_{ps} del fluoruro de calcio (fluorita) sabiendo que su solubilidad en agua a 25ºC es de 2,05·10^{-4} mol/l.*

La ecuación que representa esta reacción es

$$CaF_2(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

por cada mol disuelta de la sal se obtiene doble concentración de aniones fluoruro y la misma de cationes de calcio $[Ca^{2+}] = 2,05 \cdot 10^{-4}$ y $[F^-] = 4,1 \cdot 10^{-4}$, siendo el producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 2,05 \cdot 10{-}4(4,1 \cdot 10^{-4})^2 = 3,45 \cdot 10^{-11}(mol/l)^3$$

Ejemplo 4 *Si la constante K_{ps} del hidróxido de bario a 25º C de $5 \cdot 10^{-3}$, calcula su solubilidad en agua.*

Se escribe la ecuación de este equilibrio heterogéneo:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][OH^-]^2$$

y como por cada x mol/l de sal disuelta se forma x mol/l de cationes bario y 2x mol/l del anión hidróxido, la anterior expresión toma la forma:

$$5 \cdot 10^{-3} = x \cdot (2x)^2$$

y una vez resuelta se obtiene $x = 0,0108$ mol/l que coincide con la solubilidad de la sal.

Reglas de solubilidad

Las sales e hidróxidos son sustancias iónicas que al disolverse dan lugar a cationes y aniones. Unas son más solubles que otras, no existiendo una regla general y sencilla que explique las diferencias de solubilidad. El término solubilidad es un poco arbitrario y se considera que una sustancia es soluble si su concentración es $\geq 0,1\ mol/l$, insoluble cuando su concentración es $\leq 0,01\ mol/l$ y poco soluble cuando es $0,1 \leq$ y $\geq 0,01\ mol/l$.

Una orientación sobre la solubilidad de estas sustancias reside en la carga del ión y su tamaño; cuanto más pequeño sea el ión y más cargado más difícil será disolver la sal o el hidróxido:

1. las sales que contienen cationes de metales alcalinos serán solubles,
2. por el mismo motivo serán solubles las sales que contienen aniones haluros $(Cl^-\ Br^-\ I^-$,
3. también son solubles las sales derivadas de nitratos (NO_3^-) y percloratos (ClO_4^-), excepto cuando el catión sea alcalino-térreo (M^{2+}) o plata (Ag^+),
4. la mayoría de los hidróxidos son insolubles,
5. con pocas excepciones las sales de los aniones divalentes carbonato (CO_3^{2-}) y sulfuro (S^{2-}) y del trivalente fosfato (PO_4^{3-}) son insolubles,
6. la mayoría de los sulfatos son solubles.

Estas reglas de solubilidad permiten predecir la precipitación de una sal poco soluble o insoluble al mezclar dos disoluciones solubles. Por ejemplo si se mezclan dos disoluciones, una de cloruro de magnesio $MgCl_2$ con otra de fosfato de sodio Na_3PO_4, podemos predecir que si que se producirá un precipitado ya que al juntarse ambas tenemos iones correspondientes a la sal fosfato de magnesio, que según la tabla (6.5) es insoluble.

La información correspondiente a los valores de productos de solubilidad permiten realizar cálculos sobre estas reacciones de precipitación. El producto de solubilidad sirve para predecir si se producirá o no la precipitación de una sal poco soluble al mezclar dos disoluciones que contienen los iones de la misma. Para ello se sigue el procedimiento de calcular el cociente de reacción y compararlo con la constante del equilibrio, en este caso del producto de solubilidad.

Ejemplo 5 *La* K_{ps} *del* $SrSO_4$ *es* $7,6{\cdot}10^{-7}$ $(mol/l)^2$*, ¿habrá precipitación al mezclar 25 ml de* $SrCl_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ M *con 15 ml de* $NaSO_4$ $2 \cdot 10^{-3}$ M*.*

Según la tabla (6.5) el sulfato de estroncio es insoluble en agua y se producirá su precipitación si la concentración de sus iones es superior a la de saturación que viene definida por su constante de producto de solubilidad.

La concentración de iones estroncio (+2) provenientes de la disolución de cloruro en la mezcla de 40 ml es:

$$[Sr^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 6,25 \cdot 10^{-4}$$

y la de iones sulfato:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 15 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

Con estos datos se calcula cociente de reacción:

$$Q = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot 7,5 \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-7}\ (mol/l)^2$$

puesto que $Q < K_{ps}$ *se deduce que no se producirá precipitación ya que las concentraciones están por debajo de la saturación.*

	excepciones	
soluble	insoluble	poco soluble
sales de Na^+, K^+ y NH_4^+		
nitratos		
percloratos		
haluros	Ag^+, Pb^{2+}	$PbCl_2$, $PbBr_2$
sulfatos	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}	Ca^{2+}, Ag^+
acetato CH_3COO^-	Ag^+	
	excepciones	
insoluble	soluble	poco soluble
carbonatos	Na^+, K^+, NH_4^+	
fosfatos	Na^+, K^+, NH_4^+	
sulfuros	Na^+, K^+, NH_4^+ Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	
hidróxidos	Na^+, K^+, NH_4^+	Ca^{2+}, Sr^{2+}

Cuadro 6.5: Solubilidades de algunas sales comunes e hidróxidos en agua a 25°C.

6.3. Relación entre ΔG^o y K_p

El equilibrio de una reación química viene indicado por la constante de equilibrio, por ejemplo a presión constante, pero también porque el valor de la energía libre de Gibbs es cero. Esto significa que debe existir una relación entre

ambas magnitudes, para ello se tendrá en cuenta la relación entre el cociente de reación Q y la constante de equilibrio relativa a las presiones parciales K. Se sabe que cuando $Q < K$ la reacción evoluciona hacia la derecha siendo espontánea en el sentido en el que esá escrita, si $Q > K$ hacia la izquierda no siendo espontánea en ese sentido y cuando son iguales permanece en equilibrio. Estas ideas se traducen en la siguiente expresión obtenida de la Termodinámica:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \tag{6.8}$$

donde el cociente de reacción y la constante pueden estar referidas a las presiones parciales o las concentraciones.

Si están referidas a las presiones parciales esta ecuación se simplifica en condiciones estándar, T = 298 K y la presión atmosférica de 1 atm, ya que al ser la presión parcial de los gases presentes en la reación de 1 atm también cuando todos ellos se mezclen para iniciar la reacción se cumplirá que $Q = 1$ y por lo tanto $\ln Q = 0$, quedando la anterior ecuación así:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \tag{6.9}$$

esta ecuación permite calcular las constantes de equilibrio de reaciones que se producen en condiciones estándar si previamente se conoce su energía libre de Gibbs estándar.

Ejemplo 6 *Se consulta en unas tablas que la energía libre de Gibbs de formación del amoníaco es $\Delta G_f^o = -16,4\ kJ/mol$. Calcula la K_p para el equilibrio dado para la siguiente reacción de síntesis del amoníaco $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrows 2NH_3(g)$*

Se aplica la ecuación (2.17) para obtener la energía libre para esta reacción:

$$\Delta G^o = 2 \cdot (-16,4) - (0 - 3 \cdot 0) = -32,8\ kJ/mol$$

valor que se sustituye en la ecuación (6.3 donde se calcula K_p al despejar:

$$K_p = e^{\left(\frac{-32,8}{-8,314 \cdot 298}\right)} = 5,6175 \cdot 10^5\ atm^{-2}$$

6.4. Ejercicios

Cinética química

1. Expresa para cada una de las reacciones de descomposición del ioduro de hidrógeno, cloruro de nitrosilo y del pentaóxido de dinitrógeno, la velocidad en función de la variación de la concentración del reactivo y relaciona esta velocidad con la de formación de los productos: a) $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, b) $2NOCl(g) \rightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$, c) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$. (Solución: a) $v = -\frac{\Delta[HI]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$)

2. Para la reacción de oxidación del amoníaco $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$ se encontró que, en un momento dado, la velocidad de formación del N_2 era de 0,27 mol/l/s. a)¿Cual es la velocidad de formación del agua?, b) ¿y la velocidad con la que se consume el amoníaco?, c) ¿y a qué velocidad se consume el oxígeno?. (Solución: 0,81, b)0,54 y c)0,41 mol/l)

3. Indica como afectan a la velocidad de reacción los siguientes factores: la temperatura, la reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa, el tiempo y la adición de un catalizador. Diferencia entre velocidad de reacción, la ley de velocidad y la constante de velocidad de una reacción.

4. Calcula la velocidad en mol/l/s para una concentración inicial de 0,04 mol/l de un reactivo de una reacción de primer orden, siendo la constante de velocidad de $3,7 \cdot 10^{-1}\, s^{-1}$. (Solución: $14,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l/s).

5. Define reacción elemental, molecularidad, etapa determinante de la velocidad, intermedio de reacción y energía de activación.

6. Determina el orden de reacción de la descomposición del bromuro de nitrosilo $2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$ atendiendo a los datos siguientes:

$[NOBr]$ (mol/l)	0,14	0,31	0,45	0,54	0,71
velocidad (mol/l/s)	0,50	1,90	4,00	5,70	9,80

(Solución: segundo orden)

7. Escribe la ley de velocidad para la reacción $2ICl(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$ atendiendo a los siguientes datos de tres muestras:

	muestra A	muestra B	muestra C
$[ICl]$(mol/l)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$[H_2]$(mol/l)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Velocidad inicial(mol/l/s)	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$14 \cdot 10^{-7}$

(Solución: $v = 0,164[ICl][H_2]$).

8. ¿Qué diferencia existe entre orden y molecularidad de una reacción química? ¿cuando pueden coincidir?

9. Para la reacción entre el monóxido de nitrógeno y el cloro $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ para formar cloruro de nitrosilo, al duplicar la concentración de ambos reactivos se multiplica por ocho la velocidad de reacción; al doblar solamente la concentración de cloro duplica la velocidad. Indica el orden de reacción respecto a cada uno de los reactivos y el de la reacción. (Solución: de segundo orden respecto a NO y de primero respecto aCl_2).

10. Para cocinar alimentos con agua en ebullición a grandes alturas se requieren tiempos más prolongados que a nivel de mar, ¿cual es el motivo?.

11. Determina la ley de velocidad para la reacción $2NO(g)+H_2(g) \rightarrow N_2O(g)+H_2O(g)$ y la constante de velocidad con los siguientes datos de tres muestras:

	muestra A	muestra B	muestra C
$[NO]$(mol/l)	0,150	0,075	0,150
$[H_2]$(mol/l)	0,80	0,80	0,40
Velocidad inicial(mol/l/s)	0,500	0,125	0,250

12. Escribe una ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales y clasifícalas como unimoleculares, bimoleculares o trimoleculares: a) $2NO(g) \leftrightarrow N_2O_2(g)$ y b) $Cl_2(g) \leftrightarrow 2Cl(g)$ y c) $2NO_2(g) \leftrightarrow NO(g) + NO_3(g)$.

13. La reacción entre el bromo y el monóxido de nitrógeno para formar bromuro de nitrosilo $Br_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NOBr(g)$ se supone que transcurre según el siguiente mecanismo:

$$\begin{aligned} Br_2 + NO(g) &\rightarrow NOBr_2(g) \quad (lenta) \\ NO(g) + NOBr_2 &\rightarrow 2NOBr(g) \quad (rapida) \end{aligned}$$

deduce la ley de velocidad que cabe esperar para este mecanismo en función de las concentraciones de los reactivos, Br_2 y NO suponiendo que la primera etapa es la que controla la velocidad de la reacción.

14. Indica el efecto que tiene una catalizador sobre el calor de reacción, el estado activado y el equilibrio químico.

15. La energía de activación de una reacción resultó ser de 80 kJ/mol. Calcular la temperatura a la que debe darse la reacción para que la velocidad de la reacción se multiplique por diez cuando se produce a 0ºC. ($R = 8,3144\, J/molK$). (Solución: 18,35ºC)

16. Calcula la energía de activación para una reacción si se sabe que su constante de velocidad se triplica cuando la temperatura se eleva de 300 a 310K. ($R = 8,3144\, J/molK$). (Solución: 85 kJ/mol)

Equilibrio químico

17. Escribe las expresiones de la constante de equilibrio K_c y K_p para las siguientes expresiones: a) $2N_2O_5(g) \leftrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, b) $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$, c) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow SO_3(g)$ y d) $P_4(g) + 5O_2(g) \leftrightarrow P_4O_{10}(g)$.

18. Clasifica los siguientes procesos como homogéneos o heterogéneos y escribe la expresión para K_c: a)$2KNO_3(s) \leftrightarrow 2KNO_2(s)+O_2(g)$, b)$H_2CO_3(ac) \leftrightarrow H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$ y c) $H_2O(l) \leftrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$.

19. Expresa K_p para el equilibrio $NH_4HS(s) \leftrightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$ en función de la presión total del sistema cuando la cantidad de ambos gases es idéntica. (Solución: $p^2/4$)

20. El metanol se sintetiza a partir del hidrógeno y monóxido de carbono según la reacción $2H_2(g) + CO(g) \leftrightarrow CH_3OH(g)$ cuya constante de equilibrio a 425K vale $K_c = 300\ mol^{-2}l^2$. Si las concentraciones iniciales de hidrógeno, monóxido y metanol son de 0,1 mol/l, ¿se encuentra en equilibrio el sistema? (Solución: no)

21. Encuentra si la mezcla siguiente tiene tendencia formar reactivos o a formar productos: $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$ si $K_c = 49$, $[H_2] = 4,8 \cdot 10^{-3}\ M$, $[I_2] = 2,4 \cdot 10^{-3}\ M$ y $[HI] = 2,4 \cdot 10^{-3}\ M$. (Solución: tendencia a formar productos.)

22. La reacción $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$ alcanza su equilibrio cuando las concentraciones de los reactivos y de los productos eran $[SO_2] = 0,01\ M$, $[O_2] = 0,2\ M$ y $[SO_3] = 0,1\ M$, ¿cual es el valor de K_c? (Solución: $K_c = 500\ (mol/l)^{-1}$)

23. La reacción de disociación del $PCl_5(g)$ para dar PCl_3 y Cl_2 es un proceso endotérmico. Describe que le ocurrirá al equilibrio de esta reacción en los siguientes casos: a) se comprima la mezcla gaseosa, b) se aumente el volumen de la mezcla gaseosa, c) se disminuya la temperatura y d) se añada $Cl_2(g)$ a la mezcla de equilibrio a volumen constante.

24. Indica en los siguientes casos cuando un aumento de presión favorece a los reactivos y cuando a los productos: a)$Cl_2(g) \leftrightarrow 2Cl(g)$, b) $2O_3(g) \leftrightarrow 3O_2(g)$, c) $2NO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ y d) $Pb(NO_3)_2(s) \leftrightarrow PbO(s) + NO_2(g) + O_2(g)$.

25. Calcula la cantidad de sustancia, en moles, de cada una de las sustancias en el equilibrio $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ si $K_c = 8,8 \cdot 10^{-4}$ a 2200K y habiendo introducido inicialmente 2 mol de N_2 y 1 mol de O_2 en un recipiente de 2 litros. (Solución: 1,98 mol de N_2, 0,98 mol de O_2 y 0,042 mol de NO)

26. En un recipiente se tiene en equilibrio a 1000 K, 0,102 mol/l de amoníaco, 1,03 mol/l de nitrógeno y 1,62 mol/l de hidrógeno. Calcula K_c y K_p para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ (R=0,0821). (Solución: $K_c = 2,376 \cdot 10^{-3}\,(mol/l)^{-2}$ y $K_p = 3,5 \cdot 10^{-7}\,atm^{-2}$)

27. Se introducen 2,5 moles de $COBr_2$ en un recipiente cerrado de 2 litros y se calienta a 73°C, siendo a esa temperatura $K_c = 0,19\ mol/l$ para el equilibrio $COBr_2(g) \leftrightarrow CO(g) + Br_2(g)$. Determina las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación α (es el cociente entre la cantidad de concentración disociada y la concentración inicial). Calcula las presiones parciales y la presión total en el equilibrio (R=0,0821). (Solución: $[COBr] = 0,85\,mol/l$, $[CO] = [Br] = 0,4\,mol/l$ y $\alpha = 0,32$)

28. Calcula K_c a 1000 K del equilibrio $2CO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2CO_2(g)$ sabiendo que K_p a la misma temperatura vale $2,73 \cdot 10^{20}\, atm^{-1}$ (R=0,08271 atm l/mol K). (Solución: $K_c = 2,26 \cdot 10^{22}\,(mol/l)^{-1}$)

29. El I_2 gaseoso se encuentra en equilibrio con sus átomos según la ecuación $I_2(g) \leftrightarrow 2I(g)$. A 1000 K y 1,69 atm de presión total y para una concentración inicial de yodo molecular de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, el grado de disociación es de 2,14 %,calcula el valor de K_c y de K_p. (Solución: $K_c = 3,74 \cdot 10^{-5}\, mol/l$ y $K_p = 3,07 \cdot 10^{-3}\, atm$)

30. El cloruro de carbonilo $COCl_2$ (fosgeno) (M=98,917 g/mol), se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono y cloro. Se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente de 472 ml a 1000K. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total en el recipiente es de 2,175 atm. Calcula la K_c de la reacción $COCl_2(g) \leftrightarrows CO(g) + Cl_2(g)$ (R=0,0821). (Solución: 0,34 mol/l)

31. En un recipiente de 1 litro se introduce 1 mol de PCl_5 a 500K, descomponiéndose hasta llegar a formar en el equilibrio 0,139 mol de PCl_3 y 0,139 mol de Cl_2. Calcula la K_c para la reacción $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$. En el caso de que las concentraciones fueran otras como $[PCl_5] = 0,0428\, mol/l$ y $[PCl_3] = 1,32\, mol/l$, ¿cual sería la concentración de cloro en el equilibrio?. (Solución: $K_c = 0,0224\, mol/l$ y $[Cl_2] = 7,36 \cdot 10^{-4}\, mol/l$)

32. Al disolver sulfato de bario (M=233,4 g/mol) en agua se consigue disolver 0,0017 g de la sal en 187 ml de agua, calcula el producto de solubilidad K_{ps} del $BaSO_4$. (Solución: $1,6 \cdot 10^{-9}\,(mol/l)^2$)

33. Calcula la solubilidad del PbI_2 (M=461 g/mol) en g/l si $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-5}$ $(mol/l)^3$. (Solución: 9,93 g/l)

34. Calcula el producto de solubilidad del $Cd(OH)_2$ (M=146,41 g/mol) sabiendo que su solubilidad es $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ g/l. (Solución: $1{,}17 \cdot 10^{-14}\,(mol/l)^3$)

35. Calcula la masa de yoduro de talio (I) TlI (M=331,28 g/mol) que se disuelve en 1,26 l de agua si el producto de solubilidad de esta sal es de $8,9 \cdot 10^{-3}$ $(mol/l)^2$. (Solución: 39,36 g)

36. Escribe la ecuación ajustada y la ecuación iónica de las mezclas siguientes, prediciendo si se formará precipitado o no:

    a) $Na_2CO_3(ac) + CaCl_2(ac) \rightarrow$
    b) $NaNO_3(ac) + CaBr_2(ac) \rightarrow$
    c) $AgNO_3(ac) + NaI(ac) \rightarrow$
    d) $BaCl_2(ac) + MgSO_4(ac) \rightarrow$
    e) $HCl(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \rightarrow$

37. Se mezclan 0,1 litros de disolución de nitrato de estroncio $Sr(NO_3)_2$ $12 \cdot 10^{-3}$ M con 0,1 litros de disolución cromato de potasio K_2CrO_4 $15 \cdot 10^{-3}$ M y se añade agua hasta un volumen de 0,3 litros. Determina si precipita o no, en estas condiciones, el cromato de estroncio $SrCrO_4$ si su producto de solubilidad K_{ps} es $4 \cdot 10^{-5}$ $(mol/l)^2$.

38. Escribe la ecuación ajustada y la ecuación iónica de las mezclas siguientes, prediciendo si se formará precipitado o no:

    a) $FeCl_3(ac) + NaOH(ac) \rightarrow$

    b) $NaClO_4(ac) + AgNO_3(ac) \rightarrow$

    c) $BaCl_2(ac) + KOH(ac) \rightarrow$

    d) $Pb(NO_3)_2(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$

    e) $AgNO_3(ac) + Na_2S(ac) \rightarrow$

39. Se mezclan 40 ml de nitrato de plata $AgNO_3$ 0,10 M y 10 ml de bromuro de sodio $NaBr$ 0,15 M, determina si precipitará bromuro de plata si $K_{ps} = 5 \cdot 10^{-13}\ (mol/l)^2$.

6.5. PAU: Problemas y cuestiones

Problemas

1. En un recipiente cerrado de 10 litros en el que se ha hecho el vacío se introducen 0,2 moles de H_2 y 0,2 moles de I_2. Se mantiene la temperatura a 440 °C alcanzándose el equilibrio:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

que a esa temperatura tiene para K_c el valor de 50.

   a) ¿Cual es el valor de K_p?
   b) ¿Cual es la presión total de la cámara?
   c) ¿Cuantos moles de yodo quedan sin reaccionar en el equilibrio?
   d) ¿Cual es la presión parcial de cada componente en la mezcla de equilibrio?

2. La constante de equilibrio de la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2$ a 134°C vale $K_p = 66$ atm. Cuando se alcanza el equilibrio en un recipiente de 10 litros, la presión vale 10 atm.

   a) Calcula el número de moles de NO_2 en la mezcla en equilibrio
   b) ¿Se perturbará el estado de equilibrio si manteniendo la temperatura se aumenta el volumen que ocupa la mezcla al doble de su valor? En caso afirmativo indica en qué sentido se producirá el desplazamiento. Datos: Constante de los gases ideales R = 0.082 atm·L/mol·K

3. A 300°C el pentacloruro de fósforo se descompone parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro según la siguiente ecuación: $PCl_5 g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se introducen 13,35 g de pentacloruro en un recipiente cerrado de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío. Se calienta a 300°C y cuando alcanza el equilibrio la presión total de la mezcla de gases es de 2,84 atmósferas.

   a) Calcula el valor de K_c
   b) Calcula la presión parcial de cada componente en la mezcla de equilibrio, y a partir de estas presiones parciales calcula el valor de K_p. Datos: $A_r(P)$=31;$A_r(Cl)$=35.5; constante de los gases ideales R = 0.082 atm·L/K·mol.

4. Para el equilibrio $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ la K_c es 4,40 a 2000 K.

   a) Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio si inicialmente se han introducido 1,00 moles de CO_2 y 1,00 moles de H_2, en un recipiente vacío de 4,68 litros, a 2000 K.
   b) Razona qué sucederá, tras alcanzarse el equilibrio, si manteniendo la temperatura constante se reduce el volumen a la mitad ¿Cuales serán ahora las concentraciones de las especies existentes? ¿y la presión total?
   Datos: R = 0.082 atm·L/mol·K.

5. El pentacloruro de fósforo se disocia según el equilibrio homogéneo en fase siguiente:
$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
A una temperatura determinada, se introducen en un matraz de un litro de capacidad un mol de pentacloruro de fósforo y se alcanza el equilibrio cuando se disocia el 35 % de la cantidad del pentacloruro inicial. Si la presión de trabajo resulta ser de 1,5 atmósferas, se desa saber:

   a) la constante de equilibrio en función de las concentraciones molares.
   b) las presiones parciales de los gases en el momento del equilibrio.
   c) la constante de equilibrio en función de las presiones parciales.

6. La obtención de un halógeno en el laboratorio puede realizarse tratando un hidrácido con un oxidante. Para el caso del cloro la reacción viene dada por el equilibrio:
$HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + Cl_2(g)$

   a) Ajuste la reacción.
   b) Escriba la expresión matemática de la constante de equilibrio K_c.
   c) Si en un recipiente de 2,5 litros se introducen 0,07 moles de cloruro de hidrógeno y la mitad de esa cantidad de oxígeno, se alcanza el equilibrio cuando se forman 0,01 moles de cloro e igual cantidad de agua. Calcule el valor de la constante de equilibrio.

7. La formación de SO_3 a partir de SO_2 y O_2 es una etapa intermedia en la síntesis industrial del ácido sulfúrico:

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

Se introducen 128 g de SO_2 y 64 g de O_2 en un recipiente cerrado de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío. Se calienta a 830ºC y tras alcanzar el equilibrio se observa que ha reaccionado el 80 % del SO_2 inicial.

   a) Calcula la composición (en moles) de la mezcla en equilibrio y el valor de K_c.
   b) Calcula la presión parcial de cada componente en la mezcla y, a partir de estas presiones parciales, calcula el valor de K_p.

Datos.- Masas atómicas: S:32; O:16. R=0'082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

8. La constante K_p correspondiente al equilibrio: $CO(g)+H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2(g)+ H_2(g)$ vale 10 a la temperatura de 690 K. Si inicialmente se introducen en un reactor, de 15 litros de volumen, 0'3 mol de CO y 0'2 mol de H_2O, calcular:

   a) Las concentraciones de cada una de las especies (CO, H_2O, CO_2 y H_2) una vez el sistema llegue al equilibrio.
   b) La presión en el interior del recipiente después de llegarse al equilibrio.

c) Si la constante de equilibrio K_p correspondiente a este mismo equilibrio llega a un valor de 66'2 a 550 K, deducir si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

Datos: R=0'082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

9. En el proceso Deacon el cloro gas se obtiene según el siguiente equilibrio:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

Se introducen 3,285 g de $HCl(g)$ y 3,616 g de O_2 en un recipiente cerrado de 10 litros en el que previamente se ha hecho el vacío. Se calienta la mezcla a 390ºC y cuando se llega al equilibrio a esta temperatura se observa la formación de 2,655 g de $Cl_2(g)$.

a) Calcular el valor de K_c

b) Calcular la presión parcial de cada componente en la mezcla de equilibrio y, a partir de estas presiones parciales, calcular el valor de K_p.

Datos: Masas atómicas: H:1; Cl:35,5; O:16. R=0,082 atm L $mol^{-1}K^{-1}$.

10. En diversos países la fluoración del agua de consumo humano es utilizada para prevenir la caries.

a) Si el producto de solubilidad, K_{ps} del CaF_2 es 10^{-10}, ¿cual es la solubilidad de una disolución saturada de CaF_2?.

b) ¿Cuánto NaF hay que añadir a una disolución de agua que contiene 20 mg/l de Ca^{2+} para que empiece a precipitar CaF_2?

Masa atómicas, Na: 23, F: 19, Ca: 40.

11. La constante de equilibrio K_c es de 0'14 a 550ºC para la siguiente reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$. En un recipiente de 5'00 l se introducen 11 g de dióxido de carbono, 0'5 g de hidrógeno y se calienta a 550ºC. Calcula.

a) la composición de la mezcla de gases en el equilibrio,

b) la composición de la mezcla cuando se alcance de nuevo el equilibrio tras añadir 11 g más de dióxido de carbono a la mezcla anterior.

12. El producto de solubilidad del hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ vale $K_s = 2 \cdot 10^{-32}$. Calcula:

a) la solubilidad molar del compuesto,

b) la cantidad de gramos de Al^{3+} que hay en un mililitro de disolución saturada del compuesto.
Datos: masa atómica: Al=27.

13. Teniendo en cuenta que los productos de solubilidad, K_{ps}, a 25ºC del sulfato de bario, $BaSO_4$, e hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, son $1,1 \cdot 10^{-10}$ y $1,8 \cdot 10^{-11}$ respectivamente,

a) calcular la solubilidad de cada uno de estos compuestos en agua pura

b) calcular el pH de una disolución saturada de $Mg(OH)_2$.
Datos: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

14. A 400ºC el hidrogenocarbonato de sodio se descompone parcialmente según la ecuación siguiente:

$$2NaHCO_3(s) \leftrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Se introduce una cierta cantidad de $NaHCO_3$ (s) en un recipiente de 2 litros en el cual previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 400ºC y cuando llega al equilibrio a la temperatura señalada se observa que la presión en el interior del recipiente es de 0,962 atmósferas.

a) Calcula el valor de K_p y de K_c

b) Calcula la cantidad (en gramos) $NaHCO_3$ (s) que se habrá descompuesto.

c) Si inicialmente hay 1,0 g de $NaHCO_3$ (s) calcula en este caso la cantidad que se habrá descompuesto.

Datos: Masas atómicas: H:1; C:12; O:16; Na:23. $R = 0,082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} mol^{-1}$.

15. Sabiendo que el producto de solubilidad, K_{ps}, del hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2(s)$, alcanza el valor de $5,5 \cdot 10^{-6}$ a 25ºC, calcula:

a) la solubilidad molar de este hidróxido (0,7),

b) el pH de una disolución saturada de esta sustancia (0,6),

c) el volumen de una disolución 0,045 M de HCl que es necesario añadir a 75 ml de una disolución saturada de hidróxido de calcio para neutralizarla (0,7).

16. En un recipiente de 200 ml de capacidad y manteniendo a 400ºC se introducen 2,56 g de yoduro de hidrógeno alcanzándose el equilibrio siguiente:

$$2HI(g) \leftrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

La constante de equilibrio en esas condiciones vale $K_p = 0,017$. Se desea saber:

a) El valor de K_c para este equilibrio (0,5).

b) La concentración de cada uno de los componentes del equilibrio (1).

c) La presión total del equilibrio (0,5).

17. El yodo reacciona con el hdirógeno según la siguiente ecuación:

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

El análisis de una mezcla gaseosa de $I_2(g)$, $H_2(g)$, $HI(g)$, contenida en un recipiente de 1 L a 227 ºC, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ moles de HI; $1,46 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 y $2,09 \cdot 10^{-3}$ moles de H_2.

a) ¿Cual es la presión de cada uno de los gases en el equilibrio a 227ºC, y la presión total en el interior del recipiente? (0,5)

b) Escribe la expresión de la constante de equilibrio K_p para la reacción indicada y calcula su valor numérico. (0,5)

c) En el mismo recipiente, después de hecho el vacío, se introducen 10 g de I_2 y 10 g de HI y se mantiene a 227ºC. Calcula la masa de cada uno de los componentes de la mezcla cuando se alcance el equilibrio. (1)

Datos: masas atómicas: H: 1; I: 126,9; R = 0,082 atm·L·mol^{-1}·K^{-1}.

18. El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:

$$I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$$

El análisis de una mezcla gaseosa de $I_2(g)$,, $H_2(g)$, $HI(g)$, contenida en un recipiente de 1 L a 227ºC, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ moles de HI; $1,46 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 y $2,09cdot10^{-3}$ moles de H_2.

a) ¿Cuál es la presión de cada uno de los gases en el equilibrio a 227ºC, y la presión total en el interior del recipiente? (0,5)

b) Escribe la expresión de la constante de equilibrio K_p para la reacción indicada y calcula su valor numérico. (0,5)

c) En el mismo recipiente, después de hecho el vacío, se introducen 10 g de I_2 y 10 g de HI y se mantiene a 227ºC. Calcula la cantidad (en gramos) de cada uno de los componentes de la mezcla cuando se alcance el equilibrio. (1)

DATOS: Masas atómicas: H: 1; I: 126,9;R = 0,082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

19. La formamida, $HCONH_2$, es un compuesto orgánico de gran importancia en la obtención de fármacos y fertilizantes agrícolas. A altas temperaturas, la formamida se disocia en amoníaco, NH_3, y monóxido de carbono, CO, de acuerdo al equilibrio:

$$HCONH_2(g) \leftrightarrow NH_3(g) + CO(g)\ K = 4,84\ a\ 400K$$

En un recipiente de almacenamiento industrial de 200 L (en el que previamente se ha hecho el vacío) mantenido a una temperatura de 400 K se añade formamida hasta que la presión inicial en su interior es de 1,45 atm. Calcula:

a) Las cantidades de formamida, amoníaco y monóxido de carbono que contiene el recipiente una vez se alcance el equilibrio. (0,8)

b) El grado de disociación de la formamida en estas condiciones (porcentaje de reactivo disociado en el equilibrio). (0,6)

c) Deduce razonadamente si el grado de disociación de la formamida aumentaría o disminuiría si a la mezcla del apartado anterior se le añade NH_3. (0,6)

Datos: R = 0,082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

20. A 427ºC el cloruro amónico, NH_4Cl, se descompone parcialmente según la ecuación:

$$NH_4Cl(s) \leftrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

Se introduce una cierta cantidad de $NH_4Cl(s)$ en un recipiente cerrado de 5 litros en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 427ºC, y cuando alcanza el equilibrio a la temperatura citada, se observa que la presión en el interior del recipiente es de 4560 mmHg.

a) Calcula el valor de K_p y K_c. (0,8)

b) Calcula la cantidad (en gramos) de $NH_4Cl(s)$ que se habrá descompuesto. (0,7)

c) Si inicialmente hay 10,0 g de $NH_4Cl(s)$ calcula en este caso la cantidad que se se habrá descompuesto. (0,5)

Datos: Masas atómicas: H: 1 ; N: 14 ; Cl: 35,5 ; R = 0,082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; 760 mmHg = 1 atmósfera.

21. Cuando el óxido de mercurio (sólido), $HgO(s)$, se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor de mercurio y oxígeno, de acuerdo con el equilibrio:

$$2HgO(s) \leftrightarrow 2Hg(g) + O_2(g)$$

Si tras alcanzar el equilibrio, la presión total fue de 0,185 atm a 380ºC, calcula:

a) Las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos. (0,7 puntos)

b) Las concentraciones molares de los mismos. (0,5 puntos)

c) El valor de las constantes de equilibrio, K_c y K_p. (0,8 puntos)

Datos: R= 0,082 $atm \cdot L \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

22. A 500ºC el fosgeno ($COCl2$) se descompone según el equilibrio

$$COCl_2(g) \leftrightarrow CO(g) + Cl_2(g)$$

a) Calcula el valor de K_p y K_c a 500ºC, si una vez alcanzado el equilibrio a dicha temperatura las presiones parciales de $COCl_2$, CO y Cl_2 son 0,217 atm, 0,413 atm y 0,237 atm, respectivamente. (0,7 puntos)

b) Si en un matraz de 5,0 L de volumen, manteniendo a 500ºC, se introducen los tres compuestos $COCl_2$, CO y Cl_2 tal que sus presiones parciales son 0,689 atm, 0,330 atm y 0,250 atm respectivamente ¿en qué sentido se producirá la reacción para alcanzar el equilibrio? (0,7 puntos)

c) Calcula las presiones parciales de los tres gases una vez alcanzado el equilibrio en las condiciones dadas en el apartado anterior. (0,6 puntos)

Datos: R = 0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

23. A 700 K el sulfato cálcico, $CaSO_4(s)$, se descompone parcialmente según el siguiente equilibrio:

$$2CaSO_4(s) \leftrightarrow 2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g)$$

Se introduce una cierta cantidad de $CaSO_4(s)$ en un recipiente cerrado de 2 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 700 K y cuando alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, se observa que la presión total en el interior del recipiente es de 0,60 atmósferas:

a) Calcula el valor de K_p y de K_c. (1,2 puntos)

b) Calcula la cantidad, en gramos, de $CaSO_4(s)$ que se habrá descompuesto. (0,8 puntos).

Datos: Masas atómicas: O = 16 ; S = 32 ; Ca = 40; R = 0,082 atm.L/mol.K

Cuestiones

1. Determine la K_p a 1120 K del equilibrio químico representado por:
$C(s) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$
A partir de las constantes de equilibrio siguientes, a 1120 K:
$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_{p1} = 1,3 \cdot 10^{14}$
$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad K_{p1} = 1,667 \cdot 10^{2}$

2. La constante de equilibrio del sistema $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ vale a 425ºC, K=54,27. se desa saber:

   a) Cuánto vale la constante para el proceso de formación de un mol de yoduro de hidrógeno.

   b) Cuánto vale la constante del equilibrio de descomposición de un mol de yoduro de hidrógeno.

   c) Si en un matraz se introducen, en las condiciones de trabajo iniciales, 0,3 moles de hidrógeno, 0,27 moles de yodo y un mol de yoduro de hidrógeno ¿hacia dónde se desplazará el equilibrio?

3. Para el equilibrio químico representado por la reacción:
$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CH_4(g) \qquad \Delta H = -230\,kJ$
Justifique razonadamente el efecto que producirá en la concentración de $CH_4(g)$ las siguientes modificaciones del equilibrio:

   a) Un aumento de la temperatura a presión constante.

   b) Una disminución de la temperatura a presión constante.

   c) La adición de un catalizador.

4. La reacción de obtención industrial del amoníaco se basa en la reacción:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H^o = -92\,kJ$$

Razona qué efecto producirá sobre el equilibrio cada uno de los siguientes cambios:

a) Una disminución del volumen del reactor a temperatura constante.
b) Un incremento de la temperatura a presión constante.
c) La adición de un catalizador.

5. Se dispone de un sistema en equilibrio a 25ºC que contiene C(s), CO(g) y CO_2(g):
$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad \Delta H = 172,4\, kJ/mol$
Justifique si la cantidad de CO(g) permanece constante, aumenta o disminuye cuando:
   a) Aumenta la temperatura.
   b) Disminuye la presión.
   c) Se introduce C(s) en el recipiente.

6. El dióxido de nitrógeno, NO_2, de color marrón rojizo, reacciona consigo mismo (dimerización), para dar tetraóxido de dinitrógeno N_2O_4, que es un gas incoloro. Una mezcla en equilibrio a 0ºC es casi incolora, mientras que a 100ºC tiene un color marrón rojizo. Responder razonadamente a las siguientes cuestiones:
   a) escribir el equilibrio químico correspondiente a la reacción de dimerización.
   b) la reacción de dimerización, ¿es exotérmica o endotérmica?
   c) indicar que ocurriría si a 100ºC se aumentara la presión del sistema,
   d) escribir la expresión de la constante de equilibrio K_p, para la disociación del dímero, en función del grado de disociación y de la presión total.

7. Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow productos$, es de primer orden respecto de A como de B. Cuando la concentración de A es de 0,2 mol/l y la de B es de 0,8 mol/l, la velocidad de reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1} s^{-1}$. Calcular:
   a) el valor de la constante de velocidad de la reacción,
   b) la velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son 0,3 mol/l.

8. Las ecuaciones siguientes representan reacciones reversibles en las que se desea aumentar la concentración de la sustancia señalada con un asterisco en el equilibrio

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)* \quad \Delta H = -94'5\ kJ/mol$$
$$CO(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) * + O_2(g) \quad \Delta H = 90'74\ kJ/mol$$
$$2NH_3(g)* \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g) \quad \Delta H = 92'80\ kJ/mol$$

¿Qué condiciones serían las adecuadas para cada una de ellas? Justifica las respuestas: a) aumentando T y P, b) disminuyendo T y aumentando P, c) disminuyendo T y P, d) aumentando T y disminuyendo P.

9. Razona el efecto que tendrán sobre el siguiente equilibrio cada uno de los siguientes cambios:

$$4HCl(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g) \; \Delta H^o = -115 \; kJ$$

   a) aumentar la temperatura,
   b) aumentar la presió total reduciendo el volumen,
   c) añadir $O_2(g)$,
   d) eliminar parcialmente $HCl(g)$,
   e) añadir un catalizador.

10. La ley de velocidad para la reacción $X + Y \rightarrow productos$, es de primer orden tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de 0,15 mol/l y la de Y es de 0,75 mol/l, la velocidad de reacción es de $4,2 \cdot 10^{-3} mol/l \cdot s$. Calcular:

   a) el valor de la constante de velocidad de la reacción,
   b) la velocidad de la reacción cuando las concentraciones de X e Y son 0,5 mol/l.

11. La síntesis del amoníaco, NH_3, tiene una gran importancia industrial. Sabiendo que la entalpía de formación del amoníaco es -46,2 kJ$\cdot mol^{-1}$.

   - Predice las condiciones de presión y temperatura (alta o baja) más favorables para la síntesis del amoníaco, justificando la respuesta. (1)
   - A bajas temperaturas la reacción es demasiado lenta para su utilización industrial. Indica razondamente cómo podría modificarse la velocidad de la reacción para haceral rentable industrialmente. (1)

12. En la reacción: $N_2(g)+3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, en un determinado momento, el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de 0,090 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Se pregunta:

   a) La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno (0,6).
   b) La velocidad con la que se está formando el amoníaco en este momento (0,5).
   c) De cuales de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta: i) de las concentraciones de los reactivos, ii) de las concentraciones de los productos y iii) de la temperatura (0,9).

13. En ciertos dispositivos en los que es necesario eliminar el dióxido de carbono, $CO_2(g)$, producido por la respiración, se utiliza el peróxido de potasio $K_2O_2(s)$, para transformarlo en oxígeno, $O_2(g)$, de acuerdo al equilibrio:

$$2K_2O_2(s) + 2CO_2(g) \leftrightarrow 2K_2CO_3(s) + O_2(g) \; \Delta H = -15,2kJ/mol$$

   Indica, razonadamente, cómo afectaría cada una de las siguientes acciones a la capacidad del sistema para producir oxígeno:

a) Aumento de la concentración de CO_2 (0,5).
b) Disminución de la temperatura a la que se lleva a cabo la reación (0,5).
c) Reducción del volumen del reactor hasta alcanzar la mitad de su volumen inicial (0,5).
d) Aumento de la cantidad de $K_2O_2(s)$ (0,5).

14. a) Deduce razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario, $BaSO_4$, al mezclar 100 mL de sulfato de sodio, Na_2SO_4, $7,5 \cdot 10^{-4}$ M y 50 mL de cloruro de bario, $BaCl_2$, 0,015 M. (1,1 puntos)
    b) Indica cómo evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los 3 supuestos siguientes:
        1) Se añade Ba^{2+} en forma de $Ba(NO_3)_2$. (0,3 puntos)
        2) Se añade SO_4^{2-} en forma de K_2SO_4. (0,3 puntos)
        3) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L. (0,3 puntos)

    DATOS: $K_{ps}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$

15. a) Justifica mediante cálculo la afirmación de que el aumento en la temperatura de la estratosfera está relacionado con la formación de ozono de acuerdo a la reacción (no ajustada): $O_2(g)+O(g) \rightarrow O_3(g)$. Datos: $\Delta H_f^o[O_3(g)] = 142,3\ kJ/mol$ y $\Delta H_f^o[O(g)] = 247,3\ kJ/mol$.
    b) Indica al menos un contaminante atmosférico que destruya el ozono y explique su forma de actuación. Sugiere una forma para evitar dicho efecto destructivo.

16. Para el siguiente equilibrio químico dado por: $SnO_2(s)+2H_2(g) \leftrightarrow Sn(s)+2H_2O(g)$ La constante de equilibrio K_p vale $2,54 \cdot 10^{-7}$ a 400 K y su valor es de $8,67 \cdot 10^{-5}$ cuando la temperatura de trabajo es de 500 K. Contesta razonadamente si, para conseguir mayor producción de estaño, serán favorables las siguientes condiciones:

    a) aumentar la temperatura de trabajo;
    b) aumentar el volumen del reactor;
    c) aumentar la cantidad de hidrógeno en el sistema;
    d) añadir un catalizador al equilibrio.

17. a) Ordena razonadamente las siguientes sales de mayor a menor solubilidad en agua: $BaSO_4$, ZnS, $CaCO_3$, $AgCl$. (0,8)
    b) Explica si se formará un precipitado de cloruro de plata al mezclar 100 mL de cloruro de sodio, $NaCl$, $2 \cdot 10^{-5}$ M con 100 mL de nitrato de plata, $AgNO_3$, $6 \cdot 10^{-5}$ M. (1,2)

    DATOS: Productos de solubilidad, $K_{ps}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(ZnS) = 10,5 \cdot 10^{-22}$; $K_{ps}(CaCO_3) = 9 \cdot 10^{-9}$; $K_{ps}(AgCl) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

18. El metanol se obtiene industrialmente por hidrogenación del monóxido de carbono, según el equilibrio:

$$CO(g) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_3OH(g)\ ;\ \Delta H = -128\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Contesta razonadamente si, para conseguir mayor producción de metanol, serán o no favorables cada una de las siguientes condiciones: (0,4 puntos cada una)

a) aumentar la cantidad de hidrógeno en el sistema,

b) aumentar la temperatura de trabajo,

c) disminuir el volumen del reactor, a temperatura constante,

d) eliminar metanol del reactor,

e) añadir un catalizador al sistema en equilibrio.

19. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es una especie termodinámicamente inestable, por lo que en disolución acuosa se descompone para dar oxígeno, $O_2(g)$, y agua, $H_2O(l)$. La reacción es acelerada por el ion yoduro I^-. La cinética de descomposición de H_2O_2 en presencia de I^- indica que es de primer orden tanto respecto del H_2O_2 como del I^-. Discute razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

    a) La velocidad de la reacción no se ve afectada por un aumento o una disminución en la concentración de H_2O_2. (0,7 puntos)

    b) La velocidad de la reacción aumenta a medida que se hace mayor la temperatura a la cual se lleva a cabo. (0,7 puntos)

    c) La velocidad de la reacción aumenta más al doblar la concentración del ion yoduro I^- que al doblar la concentración de H_2O_2. (0,6 puntos)

20. Uno de los métodos utilizados industrialmente para la obtención de hidrógeno consiste en hace pasar una corriente de vapor de agua sobre carbón al rojo, según la reacción:

    $$C(s)+H_2O(g) \leftrightarrow CO(g)+H_2(g)\ \Delta H = +131,2\ kJ{\cdot}mol^{-1}\ ;\ \Delta S = +134,1\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

    Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

    a) ¿cómo afectan los siguientes cambios al rendimiento de producción de H_2:

    1) La adición de C(s). (0,5 puntos)
    2) El aumento de temperatura. (0,5 puntos)
    3) La reducción del volumen del recipiente. (0,5 puntos)

    b) ¿A partir de qué temperatura el proceso de obtención de hidrógeno es espontáneo? (0,5 puntos)

21. Considera el equilibrio: $3Fe(s) + 4H_2O(g) \leftrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)\ \Delta H = -150\ kJ/mol$. Explica cómo afecta, cada una de las siguientes modificaciones, a la cantidad de $H_2(g)$ presente en la mezcla en equilibrio: (0,4 puntos cada apartado)

    a) Elevar la temperatura de la mezcla.

    b) Introducir más $H_2O(g)$.

    c) Eliminar $Fe_3O_4(s)$ a medida que se va produciendo.

d) Aumentar el volumen del recipiente en el que se encuentra la mezcla en equilibrio (manteniendo constante la temperatura).

e) Adicionar a la mezcla en equilibrio un catalizador adecuado.

Capítulo 7

Equilibrio ácido-base

7.1. Ácidos y bases

Los electrólitos son sustancias que al disolverse en agua forman iones, las sales son un ejemplo ya conocido, otras sustancias también lo son como por ejemplo el cloruro de hidrógeno HCl que disuelto en agua conduce la corriente, y para demostrar que han aparecido iones se añade una disolución de nitrato de plata, de forma que precipita cloruro de plata de color blanco, lo que indica que habían iones Cl^- y consecuentemente iones H^+.

Un ácido tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a otro átomo o grupo de átomos electronegativos, es el caso del cloruro de hidrógeno HCl que disuelto en agua reacciona de la siguiente manera:

$$H \; : \; \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}} \; : (ac) \longrightarrow H^+(ac) + \; : \; \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}} \; :^- \; (ac)$$

Sin embargo el protón H^+ atrae intensamente electrones y por ello se enlaza con una molécula de agua para formar el ión hidronio (oxonio) H_3O^+:

$$H^+ + \begin{array}{ccccc} & & \cdot\cdot & & \\ : & & O & : & H \\ & & \cdot\cdot & & \\ & & H & & \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{ccccc} & & \cdot\cdot & & \\ H & : & O & : & H \\ & & \cdot\cdot & & \\ & & H & & \end{array} \right]^+$$

la reacción del cloruro de hidrógeno y el agua es:

$$HCl(ac) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

Los ácidos son electrólitos que, además de otras propiedades típicas como su sabor agrio, cambiar de color ciertos indicadores, su capacidad de atacar con desprendimiento de gas hidrógeno los carbonatos y sus reacciones con muchos metales, en disoluciones acuosas contienen iones hidronio como le sucede al HCl, esta definición fue hecha por Arrhenius.

El hidróxido de sodio $NaOH$ también es un electrólito puesto que en disolución acuosa da lugar a los iones sodio Na^+ y los iones hidróxido OH^-, es por

lo tanto una sustancia que en disolución acuosa contiene iones hidróxido, siendo esta la definición de base según Arrhenius. Las bases tienen propiedades de lejía y neutralizan a los ácidos.

El amoníaco NH_3 es una base y en disolución acuosa, conduce la corriente eléctrica aunque débilmente, y su molécula no incluye el ión hidróxido, en en este caso el átomo de nitrógeno de la molécula de amoniaco presenta un par de electrones solitario que es capaz de atraer a un protón H^+ de la molécula de agua produciéndose la siguiente reacción, apareciendo en la disolución los iones amonio NH_4^+ y los iones hidróxido:

$$\begin{array}{ccccc} & & .. & & \\ H & : & N & : & H \\ & & .. & & \\ & & H & & \end{array} + \begin{array}{cccc} & .. & & \\ : & O & : & H \\ & .. & & \\ & H & & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & .. & & \\ H & : & N & : & H^+ \\ & & .. & & \\ & & H & & \end{array} + OH^-$$

Según Bronsted (Johannes Nicolau, 1879-1947, danés) y Lowry (thomas Martin, 1874-1936, ingles) una base es una sustancia aceptora de protones y un ácido una sustancia dadora de protones. Los ácidos que pueden dar un solo protón por molécula se llaman monopróticos, si pueden dar dos como el ácido sulfúrico son dipróticos, etc. Estas reacciones en las que se ceden y aceptan protones también son denominadas de protólisis.

En la reacción del amoníaco con el agua, el agua es la dadora de protones y por lo tanto se comporta como un ácido. Sin embargo en la reacción del cloruro de hidrógeno con agua, el agua es la receptora de protones y por lo tanto se comporta como una base. Las sustancia que tienen ambos comportamientos reciben el nombre de anfipróticas o anfóteras.

Los ácidos y bases no tiene un comportamiento como tal hasta que no reaccionan con las bases dando lugar a la reacción ácido-base.

Una demostración de la definición dada por Bronsted-Lowry es la reacción entre gases cloruro de hidrógeno y amoníaco sin presencia de agua, que dan lugar a una nube blanca densa de cloruro amónico sólido NH_4Cl:

$$\begin{array}{cccc} & & .. & \\ H & : & Cl & : \\ & & .. & \end{array} + \begin{array}{ccccc} & & .. & & \\ H & : & N & : & H \\ & & .. & & \\ & & H & & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & .. & \\ : & Cl & :^- \\ & .. & \end{array} + \begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & .. & & \\ H & : & N & : & H^+ \\ & & .. & & \\ & & H & & \end{array}$$

7.1.1. Pares ácido-base

La disolución acuosa de cloruro de hidrógeno forma iones hidronio e iones cloruro, existe la posibilidad de que los iones cloruro acepten protones del ión hidronio, es decir el Cl^- se comporta como una base frente al ácido H_3O^+. La pareja de especies HCl/Cl^- es un par conjugado ácido-base, siendo la primera especie química el ácido y la segunda la base conjugada. La otra pareja H_2O/H_3O^+ es un par ácido-base, siendo la primera la base y la segunda el ácido conjugado. Otros ejemplos de pares conjugados ácido-base son $NaOH/Na^+$, NH_3/NH_4^+, H_2O/OH^-,...

El ácido carbónico se ioniza débilmente en agua, puede observarse el ácido conjugado del agua y la base conjugada del ácido:

$$\underset{\text{ácido}}{H_2CO_3} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}}{H_3O^+} + \underset{\text{base conjugada}}{HCO_3^-}$$

el ión hidrogenocarbonato HCO_3^- es la base conjugada del ácido carbónico y el ión hidronio es el ácido conjugado de la base agua, tenemos otro par ácido-base H_2CO_3/HCO_3^-.

Al ser el agua una sustancia anfiprótica se produce la transferencia de un protón entre dos moléculas de agua, una reacción que se conoce por el nombre de autoionización a autoprotólisis del agua:

$$\underset{\text{ácido}}{H_2O} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}}{H_3O^+} + \underset{\text{base conjugada}}{OH^-}$$

7.1.2. Ácidos fuertes y débiles

Los ácidos y bases que se ionizan completamente en agua son fuertes, y débiles aquellos que se ionizan parcialmente. El grado de ionización o de disociación α es la razón entre la concentración disociada en el equilibrio y la inicial (expresión válida tanto para ácidos como bases):

$$\alpha = \frac{[HA]_{inicial} - [HA]_{equilibrio}}{[HA]_{inicial}} = \frac{[A^-]_{equilibrio}}{[HA]_{inicial}}$$

Ácidos fuerte		Ácidos débiles	
Ácido clorhídrico	HCl	Ácido fluorhídrico	HF
Ácido bromhídrico	HBr	Ácido carbónico	H_2CO_3
Ácido yodhídrico	HI	Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ácido acético	CH_3CO_2H
Ácido nítrico	HNO_3	Ácido hipocloroso	$HClO$
Ácido perclórico	$HClO_4$	Ácido bórico	H_3BO_3
		Ácido cianhídrico	HCN

Cuadro 7.1: Algunos ácidos comunes

La fuerza de un ácido HA radica pues en su facilidad para desprender un protón, que depende en primer lugar de la electronegatividad del átomo A y en segundo lugar de la longitud del enlace. Cuanto más electronegativo sea el átomo A más polar será la molécula y tanto más fácil será sacar el protón de la nube de enlace, por eso en la serie siguiente la fuerza del ácido aumenta a la derecha:

$$CH_4 \qquad NH_3 \qquad H_2O \qquad HF$$

en la que el metano es un ácido muy débil y el fluorhídrico es de fortaleza media.

Otra condición para comparar la fuerza del ácido es por el número de oxígenos que están unidos al átomo central, ya que al ser el oxígeno muy EN, atrae

también a las nubes de enlace con el átomo central, lo que le confiere una mayor polaridad al enlace $O - H$, por tanto la fuerza del ácido aumenta hacia la derecha en la serie siguiente:

$$HClO \qquad HClO_2 \qquad HClO_3 \qquad HClO_4$$

como en las siguientes donde la fortaleza aumenta hacia la derecha:

$$H_4SiO_4 \qquad H_3PO_4 \qquad H_2SO_4 \qquad HClO_4$$
$$HIO_3 \qquad HBrO_3 \qquad HClO_3$$

ya que la EN del átomo central aumenta, a pesar de que hayan el mismo número de átomos unidos al átomo central.

Son bases fuertes los óxidos e hidruros de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto del Be) al reaccionar con agua, de forma vigorosa y completa dando lugar a la formación de iones hidróxido:

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + OH^- \qquad H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$$

Ejemplos de bases débiles son el amoníaco y derivados como la urea $CO(NH_2)_2$, la anilina o aminobenceno $C_6H_5NH_2$.

7.1.3. Reacciones ácido-base

La reacción entre un ácido y una base se denomina de neutralización, y en disoluciones acuosas forman una sal y agua. Por ejemplo:

$$NaOH(ac) + HCl(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

al escribirla en función de los iones que aparecen al disolverse en agua:

$$Na^+(ac) + OH^-(ac) + H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

y eliminar los iones espectadores se obtiene:

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \leftrightarrow 2H_2O(l)$$

Ejemplo 1 *Calcular el volumen de una disolución 0,124 M de HBr para neutralizar 25 ml de una disolución 0,107 M de $NaOH$.*

*La ecuación que representa esta reacción de neutralización es $HBr(ac) + NaOH \rightarrow NaBr(ac) + H_2O(l)$ que indica que para que la reacción sea completa deben reaccionar el mismo número de moles de ácido que de base, como la base contiene 0,025*0,107=0,002675 moles, la cantidad de moles de ácido es la misma y dividida por la concentración se obtiene el volumen de disolución 0,002675/0,124=0,0216 l, es decir 21,6 ml.*

Sin embargo esta visión de neutralización debe ampliarse por otra en la que se forman el ácido y base conjugados de los reactivos.

$$\overset{\text{ácido}}{HCl(ac)} + \overset{\text{base}}{NH_3(ac)} \rightleftharpoons \overset{\text{ácido conjugado}}{NH_4^+(ac)} + \overset{\text{base conjugada}}{Cl^-(ac)}$$

el ácido clorhídrico forma una base conjugada muy débil que es el ión cloruro, la base amoníaco relativamente débil forma el ácido conjugado amonio de una fortaleza media también, resaltando de nuevo el concepto de equilibrio en una reacción química, en este caso entre ácidos y bases.

7.2. Equilibrios en disoluciones acuosas de ácidos y bases

Los ácidos muy fuertes reaccionan muy rápidamente y de forma completa con el agua, el equilibrio está muy desplazado a la derecha, el ácido se disocia completamente para dar iones hidronio y su base conjugada, de forma genérica:

$$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+ \qquad K >> 1$$

la base conjugada es tan débil que prácticamente no reacciona con los ácidos presentes en la disolución como el hidronio.

En el caso de ácidos débiles que no reaccionan completamente con el agua tienen constantes de equilibrios menores que la unidad:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_c = \left[\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}\right]_{equilibrio}$$

Se observa que se trata de un equilibrio heterogéneo en disoluciones, normalmente diluidas donde la concentración de agua permanece prácticamente constante (una disolución de un ácido de concentración 1 mol/l, significa 1 mol del ácido frente a 55 mol de agua que supone un litro de agua), cuya constante viene dada por:

$$K_c[H_2O] = K_a = \left[\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}\right]_{equilibrio} \tag{7.1}$$

K_a es la constante de acidez referida a las concentraciones en el equilibrio que, como en cualquier equilibrio, depende de la temperatura, y que sirve para comparar la fortaleza entre dos ácidos débiles: será más fuerte aquel cuya constante de acidez de acidez sea mayor, ya que la disociación del ácido también es mayor y la concentración de iones hidronio también. El grado de disociación de un ácido cuyas concentraciones inicial y en el equilibrio son $[HA]_i$ y $[HA]_{eq}$ viene dado por:

$$\alpha = \frac{[HA]_{inicial} - [HA]_{eq}}{[HA]_{inicial}} = 1 - \frac{[HA]_{eq}}{[HA]_{inicial}}$$

La constante de acidez de un ácido monoprótico está relacionada con el grado de disociación de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} K_a = & \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \\ [H_3O^+]_{eq} = & [A^-]_{eq} = \alpha[HA]_{inicial} \\ K_a = & \frac{\alpha^2[HA]_{inicial}}{1-\alpha} \end{aligned}$$

una relación que en el caso de un ácido muy débil, al estar muy poco disociado se puede hacer la siguiente aproximación $[HA]_i \simeq [HA]_{eq}$, queda así:

$$K_a = \alpha^2[HA]_{inicial}$$

La constante de disociación de una base o constante de basicidad tiene el mismo tratamiento visto para los ácidos y describe un equilibrio ácido-base, al igual que su relación con el grado de disociación:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \left[\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}\right]_{equilibrio} \tag{7.2}$$

ácido	K_a	pK_a	base conjugada
ión hidronio H_3O^+	1,0	0,00	H_2O agua
ac. sulfuroso H_2SO_3	1,5·10^{-2}	1,81	HSO_3^- ión hidrogenosulfito (18°C)
ión hidrogenosulfato HSO_4^-	1,2·10^{-2}	1,92	SO_4^{2-} ión sulfato
a. fosfórico H_3PO_4	7,5·10^{-3}	2,12	$H_2PO_4^-$ ión dihidrogenofosfato
ión hexaaquohierro $Fe(H_2O)_6^{3+}$	6,0·10^{-3}	2,22	$Fe(H_2O)_5OH^{2+}$ ión hidroxipentaaquohierro (III)
ac. nitroso HNO_2	4,5·10^{-4}	3,35	NO_2^- ión nitrito
ac. fluorhídrico HF	3,5·10^{-4}	3,45	F^- ión fluoruro
ión hexaaquolauminio $Al(H_2O)_6^{3+}$	1,3·10^{-5}	4,89	$Al(H_2O)_5OH^{2+}$ ión hidroxipentaaquoaluminio
ac. carbónico H_2CO_3	4,3·10^{-7}	6,37	HCO_3^- ión hidrogenocarbonato
ac. sulfhídrico H_2S	9,1·10^{-8}	7,04	HS^- ión hidrogenosulfuro
ión dihidrogenofosfato $H_2PO_4^-$	6,2·10^{-8}	7,21	HPO_4^{2-} ión hidrogenofosfato
ión hidrogenosulfito HSO_3^-	5,6·10^{-8}	7,25	SO_3^{2-} ión sulfito
ac. hipocloroso $HClO$	2,95·10^{-8}	7,53	ClO^- ión hipoclorito
ac. bórico H_3BO_3	7,3·10^{-10}	9,14	$H_2BO_3^-$ ión dihidrogenoborato
ión amonio NH_4^+	5,6·10^{-10}	9,25	NH_3 amoníaco
ac. cianhídrico HCN	4,9·10^{-10}	9,31	CN^- ión cianuro
ión hexaaquocinc $Zn(H_2O)_6^{2+}$	2,2·10^{-10}	9,66	$Zn(H_2O)_5OH^+$ ión hidroxipentaaquocinc
ión hidrogenocarbonato HCO_3^-	5,6·10^{-11}	10,25	CO_3^{2-} ión carbonato
ión hidrogenosulfuro HS^-	1,1·10^{-12}	11,96	S^{2-} ión sulfuro
ión hidrogenofosfato HPO_4^{2-}	2,2·10^{-13}	12,67	PO_4^{3-} ión fosfato
agua H_2O	1,0·10^{-14}	14,00	OH^- ión hidróxido

Cuadro 7.2: Constantes de protolisis de ácidos inorgánicos.

Ejemplo 2 *Determinar la concentración de cada una de las especies presentes en el equilibrio de una disolución acuosa de ácido sulfhídrico de concentración inicial 0,03 mol/l representada por la reacción:* $H_2S(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HS^-(ac)$*, ¿cual es el grado de disociación del ácido?*

Se consulta la tabla (7.2) donde viene la constante de acidez de este ácido $9,1 \cdot 10^{-8}$ *y se escribe la expresión de la constante de acidez dando sus valores:*

$$K_a = \left[\frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}\right]_{equilibrio} \; ; \; [HS^-] = [H_3O^+] = x \; ; \; [H_2S] = 0,03 - x$$

$$9,1 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,03 - x} \; ; \; x = [HS^-] = [H_3O^+] = 5,22 \cdot 10^{-5} \; ; \; [H_2S] = 0,02995 \, mol/l$$

Para calcular el grado de disociación se divide la concentración en el equilibrio del ión hidrogenosulfuro por la inicial del sulfhídrico y se obtiene $\alpha = 0,001$*, de donde se deduce que es un ácido bastante débil, muy poco disociado (este cálculo se puede simplificar haciendo la aproximación* $0,03 - x \approx 0,03$*).*

7.2.1. Autoionización del agua

El agua es una sustancia anfótera o anfiprótica y por lo tanto puede autoionizarse, formando pequeñas cantidades de iones H_3O^+ y OH^- como consecuencia de la autoprotólisis:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

cálculos precisos permiten conocer las concentraciones de iones en equilibrio en el agua con los que se obtiene la constante del producto iónico del agua:

$$K_w = K_c[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad (7.3)$$

y como las concentraciones de iones hidronio e hidróxido son iguales, estas son:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\, mol/l$$

Esta constante es aplicable al agua pura y a cualquier disolución acuosa, si se disuelve un ácido la concentración de iones hidronio crece y la de iones hidróxido disminuye para mantener constante la K_w, si es una base la que se disuelve aumenta la concentración de iones hidróxido y debe disminuir la de hidronios para mantener constante la K_w. Si el ácido es fuerte la concentración de iones hidronio provenientes del ácido es muy superior a la proveniente de la autoprotólisis del agua, solamente debe tenerse en cuenta esta última cuando se trate de un ácido muy débil que genere una concentración de iones hidronio inferior a 10^{-7} mol/l, lo mismo es aplicable a las bases con la salvedad de que generan iones hidróxido.

7.2.2. Escala y cálculo del pH

Las concentraciones de iones hidronio e hidróxido en disoluciones acuosas pueden variar entre límites muy amplios pero si se toma como referencia que se estudian disoluciones diluidas, como máximo 1 mol/l, la anterior concentración varía de 0 a 10^{-14} mol/l.

Se define el pH (potencial de hidrógeno) como el logaritmo cambiado de signo de la concentración de iones hidronio en una disolución, que no tiene unidades:

$$pH = -log_{10}[H_3O^+] \qquad (7.4)$$

Ejemplo 3 *Determinar el pH de una disolución 0,2 mol/l de ácido fluorhídrico* $HF(g) + H_2O \leftrightarrow F^-(ac) + H_3O^+(ac)$ *cuya constante de acidez viene indicada en la tabla (7.2).*

Se escribe la expresión del equilibrio y cuando se produce el equilibrio se habrá disociado cierta cantidad en mol/l de ácido que es la misma que la formada de hidronio y de ión fluoruro:

$$K_a = \left[\frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}\right]_{equilibrio} \; ; \; 3,5 \cdot 10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,2 - [H_3O^+]}$$

pH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH de algunas sustancias comunes
-1	10	10^{-15}	HCl concentrado (37 %)
0	1	10^{-14}	Disolución 1 M de HNO_3
1	10^{-1}	10^{-13}	
2	10^{-2}	10^{-12}	Jugos gástricos, zumo de limón
3	10^{-3}	10^{-11}	Zumo de naranja
4	10^{-4}	10^{-10}	Vino
5	10^{-5}	10^{-9}	Zumo de tomate
6	10^{-6}	10^{-8}	Agua de lluvia
7	10^{-7}	10^{-7}	Leche
8	10^{-8}	10^{-6}	Sangre
9	10^{-9}	10^{-5}	Disolución de bicarbonato sódico
10	10^{-10}	10^{-4}	Jabón de tocador
11	10^{-11}	10^{-3}	
12	10^{-12}	10^{-2}	Amoniaco (doméstico)
13	10^{-13}	10^{-1}	
14	10^{-14}	1	Disolución 1 M de NaOH
15	10^{-15}	10	Limpiador de desagües

Cuadro 7.3: Concentraciones de H_3O^+ y OH^- en algunas sustancias comunes y escala de pH

una vez resuelta la ecuación se obtiene la concentración de hidronio y se le aplica la definición de pH:

$$[H_3O^+] = 0,0082\ mol/l\ ;\ pH = -\lg 0,0082 = 2,086$$

Para calcular el pH hace falta obtener la concentración de iones hidronio en el equilibrio, cosa que es fácil cuando se trata de un ácido o base fuertes pero que presenta cierta dificultad si el ácido o base son débiles. Esta dificultad puede allanarse cuando la concentración de iones hidronio es pequeña frente a la concentración inicial del ácido $[H_3O^+]_{equilibrio} << [HA]_{inicial}$ y puede hacerse la aproximación $[HA]_{eq} = [HA]_{inicial} - [A^-]_{eq} = [HA]_{inicial} - [H_3O^+]_{eq} \approx [HA]_{inicial}$, de esta manera puede obtenerse el pH conociendo la constante de disociación K_a y la concentración inicial del ácido:

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]_{eq}} = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{inicial}} = \frac{[H_3O^+]^2_{eq}}{[HA]_{inicial}}$$

al aplicar el logaritmo cambiado de signo al primero y último miembro de la anterior igualdad se obtiene:

$$-\lg K_a = -\lg\left[\frac{[H_3O^+]^2_{eq}}{[HA]_{inicial}}\right]$$
$$pK_a = 2pH + \lg[HA]_{inicial} \text{ siendo } pK_a = -\lg K_a$$
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg[HA]_{inicial})$$

Ejemplo 4 *Idem ejemplo 3, pero haciendo uso de la última expresión.*

La concentración inicial del ácido es dada en el enunciado del problema y la constante consultada en tablas:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg[HA]_{inicial}) = 0,5(-\lg(3,5 \cdot 10^{-4}) - \lg 0,2) = 2,077$$

si la concentración hubiera sido mayor, por ejemplo de 0,5 mol/l la disolución sería más ácida, tendría un pH de 1'88.

Si el ácido es fuerte el cálculo del pH es relativamente fácil ya que la concentración de hidronio en el equilibrio es igual a la concentración inicial del ácido: $pH = -\lg[H_3O^+]_{eq} = -\lg[HA]_{inicial}$.

Cuando la disolución es básica la concentración de hidronio se deduce del hecho de que debe mantenerse constante el producto de autoprotólisis del agua:

$$pH = -log[H_3O^+] = -log\frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 14 + log[OH^-] = 14 - pOH$$

donde $pOH = -\lg[OH]$.

Ejemplo 5 *Calcular el pH de una disolución de una base fuerte de hidróxido de sodio de 0,05 mol/l.*

Al ser una base fuerte la concentración de iones hidróxido proviene de la disociación completa de la base y por tanto se tiene que $[OH^-] = 0,05\, mol/l$. *A continuación se calcula el* $pOH = -\lg 0,05 = 1,3$ *y finalmente* $pH = 14 - pOH = 14 - 1,3 = 12,7$.

Si la disolución básica derivase de una base débil se tendría que utilizar la ecuación de la constante de equilibrio de basicidad para obtener la concentración de iones hidróxido, después el pOH y finalmente el pH. Y si es tan débil que puede hacerse la aproximación que se hizo para el caso de los ácidos muy débiles puede utilizarse la expresión:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg[BOH]_{inicial})$$

Otras expresiones relacionadas con las anteriores, donde se aplica la aproximación, son:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{inicial}}$$
$$pOH = pK_b + \lg\frac{[B^+]_{eq}}{[BOH]_{inicial}}$$

7.2.3. Relación de K_a, K_b, K_w de los pares ácido-base conjugados.

Un ácido débil HA al reaccionar con el agua da lugar a un equilibrio que viene caracterizado por su constante de disociación:

$$HA(ac) + H_2O(l) \leftrightarrow A^-(ac) + H_3O^+(ac)\ ;\ K_a = \left[\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}\right]_{equilibrio}$$

si se tiene en cuenta que la base conjugada del ácido es su anión A^- puede reaccionar con el agua para formar el ácido de nuevo, daría lugar al equilibrio:

$$A^-(ac) + H_2O(l) \leftrightarrow HA(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \left[\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}\right]_{equilibrio}$$

y al multiplicar ambas constantes de equilibrio de acidez y basicidad del par conjugado ácido-anión del ácido HA/A^- se tiene una relación que se cumple para todos los pares conjugados ácido-base.

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w \qquad (7.5)$$

Ejemplo 6 *Calcular la constante de basicidad del anión cianuro si se conoce que la K_a del ácido cianhídrico es $4,9 \cdot 10^{-10}$.*

El anión cianuro es la base conjugada del ácido cianhídrico y por lo tanto la K_b del primero multiplicada por la K_a del segundo es igual a K_w:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5}$$

7.2.4. Disolución de las sales.

Un ácido y una base al reaccionar se neutralizan y forman una sal, que puede inducir a pensar que una disolución salina sea siempre neutra, pH=7. Esto último siempre es cierto cuando los iones salinos derivan de ácidos y bases fuertes, por ejemplo el cloruro de sodio puede considerarse derivado de la neutralización del ácido clorhídrico y del hidróxido de sodio, que forman la base muy débil ión cloruro y el ácido muy débil ión sodio que no reaccionan con las bases y ácidos presentes en el equilibrio. Cuando no se da esta situación debe analizarse cual sería el comportamiento de cada uno de los iones presentes en la disolución y la posibilidad de reaccionar con el agua, por este motivo también reciben el nombre de reacciones de hidrólisis.

Una disolución de cloruro de amonio NH_4Cl en agua dará lugar a los iones cloruro y amonio según la reacción:

$$NH_4Cl(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

el ión cloruro es una base muy débil puesto que deriva de un ácido fuerte como es el clorhídrico, pero el ión amonio deriva de un base débil como es el amoníaco, es decir se establecería un equilibrio entre la concentración del ión y la formación de amoníaco dada por la reacción:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

y es evidente que la disolución no es neutra puesto que se han formado iones hidronio, es decir se ha convertido en ácida, siendo el pH función de la concentración de la sal disuelta.

Otra disolución acuosa como la de fluoruro de sodio daría lugar a una disolución básica puesto que el ión floururo deriva de un ácido débil, y reaccionará con el agua para establecer el equilibrio con el ácido fluorhídrico, generando iones

hidróxido.

Puede determinarse el pH de una disolución salina si se conoce la constante de acidez o basicidad del ión que reacciona con el agua y la concentración disuelta, haciendo uso de las expresiones $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg[HA]_{inicial})$ y $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg[BOH]_{inicial})$.

Ejemplo 7 *Calcula el pH de una disolución 0,02 M de NaF, sabiendo que $K_a = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.*

El catión sodio es una ácido muy débil y deriva de la ionización completa de la base fuerte hidróxido de sodio, sin embargo el anión fluoruro es la base conjugada del ácido débil fluorhídrico estableciéndose el equilibrio entre ambos. En primer lugar la constante K_b de la base conjugada F^- cumple la relación $K_aK_b = 10^{-14}$ donde K_a es la del ácido conjugado, y se obtiene que $K_b = 2,857 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Se calcula el pOH:

$$pOH = \frac{1}{2}(-\lg 2,857 \cdot 10^{-11} - \lg 0,02) = 6,12$$

siendo el pH=14-pOH=14-6,12=7,88, débilmente básica.

Una situación relativamente más complicada es, por ejemplo, la disolución de una sal como el hidrogenocarbonato de sodio $NaHCO_3$ que al disolverse en agua daría lugar a los iones hidrogenocarbonato HCO_3^- e iones sodio:

$$NaHCO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Na^+(ac) + HCO_3^-(ac) + H_2O(l)$$

el ión sodio es un ácido muy débil que no reacciona con ningún ácido presente en la disolución, sin embargo el anión hidrogenocarbonato puede tener un doble comportamiento ya que el ión podría comportarse como una base aceptando un protón de una molécula de agua y alcanzar un equilibrio cuya constante de basicidad es:

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

pero también podría comportarse como ácido siendo la constante de acidez la siguiente:

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_a = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

ambas constantes informan que la primera reacción está más desplazada hacia la derecha que la segunda, confirmando que se forman más iones hidróxido que hidronios, es decir forma una disolución básica. En caso contrario si K_a fuera mayor que K_b la disolución salina sería ácida, esta situación se da cuando el catión deriva de un ácido poliprótico débil como lo es el ácido carbónico.

Estos ejemplos permiten establecer reglas generales para predecir cuando una disolución salina es básica, ácida o neutra.

Si se atiende a los aniones (bases conjugadas) disueltos derivados de ácidos fuertes no presentan carácter básico, ya que la reacción entre este ión y el agua es prácticamente despreciable, puesto que la disociación del ácido es completa.

Los aniones de ácidos débiles, tales como el acetato CH_3COO^-, hidrogenocarbonato HCO_3^-, hidrogenofosfato HPO_4^{2-}, cianuro CN^-, son bases débiles

y por lo tanto reaccionan con el agua para establecer el equilibrio con sus ácidos conjugados correspondientes aceptando protones, dando lugar a disoluciones básicas.

De este grupo se excluye a los aniones de ácidos polipróticos fuertes como el hidrogenosulfato HSO_4^-, dihidrogenofosfato $H_2PO_4^-$, cuyas disoluciones son ácidas.

La carga positiva de los iones metálicos procedentes de la disolución de una sal atrae a los electrones de los enlaces con grupos OH de las moléculas de agua cediendo a la disolución protones y la disolución salina se convierte en ácida, esta situación es más probable cuando los iones tienen una carga 2+ o superior.

Los únicos iones metálicos hidratados cuyas disoluciones son neutras son Li^+, Na^+, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+.

Cuadro 7.4: Propiedades ácido-base de las disoluciones de algunas sales comunes.

básicas $pH > 7$	neutras $pH = 7$	ácidas $pH < 7$
Catión neutro Anión básico	Catión neutro Anión neutro	Catión ácido Anión neutro
$NaCN$	KCl	NH_4Cl
KF	$BaCl_2$	
$NaCH_3COO$	$Ca(NO_3)_2$	
$NaHCO_3$	$Mg(ClO_3)_2$	Catión neutro anión ácido
		KH_2PO_4

7.2.5. Disoluciones amortiguadoras o tampón.

La disolución de una sal de un ácido débil a la que se añade el propio ácido, generalmente en la misma proporción, constituye una disolución tampón porque amortigua la adición de un ácido o de una base (siempre que no se consuman las especies iniciales de la disolución) en el sentido que mantiene el pH prácticamente constante de la nueva disolución.

Por ejemplo para obtener una disolución tampón con acetato de sodio y ácido acético se procedería en primer lugar a disolver la sal acetato de sodio en agua que al disociarse aparecen en el equilibrio iones acetato y sodio: $NaCH_3COO$, Na^+ y CH_3COO^-; posteriormente se añade el ácido acético y como está presente en la disolución su base conjugada obtenida de la disociación de la sal, su constante de acidez cumple la siguiente ecuación, que describe el equilibrio entre el par conjugado acetato-acético.:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][(CH_3COO^-)_{acido} + (CH_3COO^-)_{sal}]}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

El comportamiento de esta disolución así construida es el siguiente: al añadir un ácido fuerte, los iones hidronio procedentes de su ionización reaccionarán con los iones acetato disminuyendo su concentración, pero a continuación el sistema

evolucionará hasta restablecer el equilibrio CH_3COO^-/CH_3COOH, y para ello se disociará más ácido acético formando el acetato perdido de manera que la concentración de iones hidronio se mantiene casi constante.

Por contra al añadir una base fuerte, se neutralizará con los iones hidronio presentes en la disolución y que provienen de la disociación del acético con lo que la concentración de iones acetato aumenta, de nuevo cuando se restablece el equilibrio acetato-acético es el acetato el que reacciona con iones hidronio para formar ácido acético, reduciendo su concentración y de nuevo la concentración de iones hidronio permanece prácticamente constante.

Para una disolución amortiguadora genérica se tiene que:

AH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	A^-	+	H_3O^+
concentración inicial del ácido - x				concentración inicial del anión de la sal + x		x

siendo la constante de este equilibrio:

$$K_a = \left[\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}\right]_{equilibrio}$$

y dado que x debe ser muy pequeña pueden hacerse las siguientes aproximaciones:

- $[HA]$= concentración inicial del ácido - $x \approx [HA]_{inicial}$
- $[A^-]$= concentración inicial del anión salino + $x \approx [A^-]_{inicial}$

resultando:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_{inicial}}{[A^-]_{inicial}} \qquad pH = -\log(K_a) - \log\frac{[HA]_{inicial}}{[A^-]_{inicial}}$$

que escrita de la siguiente manera se conoce como la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pK_a = -log(K_a) + log\frac{base}{acido} \tag{7.6}$$

refiriéndose a la base conjugada A^- derivada del ácido HA.

Generalmente cuando se elabora una disolución tampón se hace coincidir la concentración del anión del ácido y la del propio ácido, simplificando la anterior ecuación $pH = p(K_a)$. Por ejemplo el pH de la sangre se mantiene constante gracias a la acción de varios pares ácido-base conjugados entre los que destacan $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ y $H_2CO_3 - HCO_3^-$, que consultada la tabla(7.2) se deduce que el primer par constituye un tampón de $pH = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,2$ y el segundo de $pH = -\lg 4,3 \cdot 10^{-7} = 6,36$.

7.2.6. Indicadores y valoraciones ácido-base.

Para identificar ácidos y bases se utilizan los indicadores que son ácidos débiles, que tienen la propiedad particular de que su base conjugada tiene un color diferente.

Si se disuelve el indicador en agua se establece el equilibrio entre el par conjugado ácido-base

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

que tendrá el color propio del ácido puesto que $[In^-] << [HIn]$.

Cuadro 7.5: Propiedades de algunos indicadores.

	pK_a	intervalo de pH eficaz	color	
			forma ácida	forma básica
Violeta de metilo	1,6	0,0-3,0	amarillo	violeta
Naranja de metilo	4,2	2,1-4,4	rojo	amarillo
Rojo de metilo	5,0	4,2-6,2	rojo	amarillo
Azul de bromotimol	7,1	7,0-7,8	amarillo	azul
Azul de timol	8,2	7,9-9,4	amarillo	azul
Fenolftaleina	9,5	8,3-10	incoloro	rojo
Amarillo de alizarina	11,0	10,1-12,1	amarillo	rojo

Cuando se vierte un ácido a una disolución indicadora aumenta la concentración de iones hidronio derivada de la disociación del ácido y por este motivo el equilibrio del indicador se ve modificado de modo que se desplaza hacia la izquierda, aumentando la concentración del ácido del indicador frente a la de su base conjugada, la nueva disolución toma el color del ácido indicador. Si se hubiera vertido una base, la concentración de hidronio habría disminuido, el equilibrio del indicador se desplazaría hacia la derecha, aumentando la concentración de la base conjugada del indicador y el color de la nueva disolución sería el correspondiente al de la base conjugada del indicador.

El cambio de color se produce cuando la concentración del ácido y base conjugada del indicador son iguales, es decir cuando el pH coincide con pK_a del indicador, por ejemplo la fenolftaleina tiene un $pK_a = 9,5$ y por ello identificará cuando el pH de una disolución varíe en torno a ese pH. En el caso de querer utilizar un indicador que indique los cambios de pH desde 1 hasta 14 tendrá que ser el llamado universal que es una mezcla de indicadores.

También se utiliza el papel indicador que está impregnado con un indicador universal, y si se desea ser más preciso se usa el instrumento pH-metro.

Para determinar la concentración de un ácido o de una base se hace uso de la neutralización junto a un indicador y midiendo los volúmenes de las disoluciones, procedimiento que recibe el nombre de valoración.

Una disolución ácida de concentración desconocida puede ser valorada con una base, de forma que cuando se haya añadido la cantidad necesaria de base para que sea completa la reacción con el ácido se dice que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

Si el ácido es fuerte y se valora con una base fuerte el punto de equivalencia coincide con el punto de neutralidad, es decir cuando se ha hecho reaccionar todo el ácido la disolución es neutra. Lo mismo sucede si se valora una disolución de una base fuerte con un ácido fuerte.

Por ejemplo se tienen 50 ml de una disolución desconocida de HCl y se va a proceder a su valoración mediante hidróxido de sodio añadiendo a la disolución inicial un indicador como fenolftaleina, azul de bromotimol o rojo de metilo, puesto que en el punto de equivalencia la disolución es neutra, de pH 7.

Ejemplo 8 *Se valora 100 ml de una disolución de hidróxido de potasio con clorhídrico 0,1 mol/l, dándose el punto de equivalencia cuando se han añadido 25 ml del ácido ¿cual es la concentración de la base?*

*En el punto de equivalencia, que coincide con el punto de neutralidad al ser una base y ácido fuertes, la cantidad de ácido es 0,1mol/l*25ml, es decir* $2,5 \cdot 10^{-3}$ *mol, que habrá reaccionado con la misma cantidad de la base, siendo por tanto la concentración de la disolución básica de 0,025 mol/l.*

Cuando la disolución a valorar es la de un ácido débil o de una base débil, el punto de equivalencia no coincide con el de neutralidad. Por ejemplo si se trata de valorar una disolución de amoníaco con clorhídrico, en el punto de equivalencia, todo el clorhídrico añadido habrá reaccionado con el amoníaco presente en la disolución, pero sin embargo como ha aparecido la base conjugada amonio, la disolución es ácida ya que el ión amonio cederá protones a la disolución para formar amoníaco y llegar al equilibrio, en este caso la fenolftaleina no es un buen indicador para esta valoración.

Esta última situación se repite cuando se intenta realizar valoraciones de disoluciones ácidas débiles con bases fuertes, y cuando se intenta valorar disoluciones de ácidos fuertes o bases fuertes con bases o ácidos débiles.

7.3. Definiciones de ácidos y bases

Boyle (1663): Ácidos son sustancias que colorean de rojo a determinados pigmentos vegetales de color azul, disuelven el mármol y separan azufre de determinados compuestos(Na_2S_2) y bases aquellas que tienen sabor a lejía o jabón, que neutralizan a los ácidos.

Lavoisier (1779): Condicionó el carácter ácido con la presencia de oxígeno en el compuesto, ya que determinados óxidos de los no metales producían disoluciones ácidas.

Liebig (1810): Los ácidos son sustancias que contienen hidrógeno sustituible por metales, debido a que los ácidos diluidos dan origen al desprendimiento de hidrógeno con muchos metales.

Arrhenius (1883): Ácido es una sustancia que genera iones H^+ cuando se disuelve en agua, y una base es una sustancia que genera iones OH^- cuando se disuelve en agua. Esta definición relaciona necesariamente los ácidos y bases con que en su molécula contengan los átomos que generan los iones que desprenden cuando se disuelven en agua, ejemplos:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H^+ + H_2O$$
$$Na(OH) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2O$$

Esta definición justifica las reacciones de neutralización:

$$HCl + Na(OH) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+ + Na^+OH^- \rightarrow Cl^- + Na^+2H_2O$$

Bronsted-Lowry (1923): Ácido es una sustancia que cede protones y base es la que acepta protones, ejemplos:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

En este caso la base amoniaco no necesita tener grupos OH para cederlos al agua, sin embargo captan un protón del agua, según esto el amoniaco es una base y el agua un ácido. Si revisamos de nuevo la disolución del cloruro de hidrógeno en agua, dentro de esta definición el agua se comporta como base al aceptar el protón del ácido. El agua se comporta como base frente a un ácido fuerte y como un ácido frente a una base fuerte. Este comportamiento dual recibe el nombre de sustancias anfipróticas o anfóteras. Además esto confirma que la acidez o basicidad es una propiedad funcional y no de estado En la siguiente reacción es fácil adivinar el ácido y la base al neutralizarse para formar una sal, pero en este caso no está presente el agua:

$$HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4^+ + CL^- \rightarrow NH_4Cl(s)$$

El cloruro de hidrógeno cede un protón al amoniaco, y forman los iones cloruro y amonio, dando lugar a un sólido de color blanco que es la sal cloruro de amonio. Vemos que la definición de ácido y base de Bronsted y Lowry no implica la presencia de agua.

Lewis (1935): Un ácido es una sustancia que acepta un par de electrones y base aquella sustancia que cede un par de electrones solitarios o no enlazantes. Esta definición no implica que un ácido deba contener átomos de H en su molécula, un ejemplo muy conocido es la disolución de dióxido de carbono en agua que le confiere propiedades ácidas:

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

para analizar esta situación escribamos las estructuras de Lewis de ambas moléculas:

$$\begin{array}{cccccccccccccccc}
- & & & & - & & & .. & & & & & .. & & & \\
O & = & C & = & O & + & : & O & : & H & + & : & O & : & H & \rightarrow \\
- & & & & - & & & .. & & & & & .. & & & \\
 & & & & & & & H & & & & & H & & & \\
\end{array}$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{ccccc}
 & & H & & \\
 & & | & & \\
 & & |\,O\,| & & \\
- & & | & & - \\
O & = & C & - & O\,| \\
- & & & & -
\end{array}\right]^- + H_3O^+$$

la molécula de agua cede un par no enlazante al carbono de la molécula de dióxido, y al aumentar la carga negativa entorno al oxígeno, uno de los hidrógenos queda con otra molécula de agua gracias al puente de hidrógeno, formando el ión hidronio.

7.4. Obtención de ácidos y bases

7.4.1. Ácido nítrico

Industrialmente se obtiene este ácido a partir del amoníaco por el procedimiento de Ostwald (1853-1942), el primer paso es obtener monóxido de nitrógeno haciendo pasar una mezcla de amoníaco y oxígeno por una malla de platino y rodio (catalizador) calentada a 900°C por medio de una corriente eléctrica:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow{Pt+Rh 900^oC} 4NO(g) + 6H_2O(g) \qquad \Delta H^o = -906\,kJ$$

reacción que por ser exotérmica suministra la energía suficiente para mantener la temperatura del catalizador.

El segundo paso es hacer reaccionar el monóxido de nitrógeno con un exceso de oxígeno para formar dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

gas que se hace pasar por agua, el tercer paso, para dar lugar a la reacción siguiente, donde reaparece el monóxido de nitrógeno que se recicla en el proceso:

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(ac) + NO(g)$$

Esta disolución acuosa de ácido nítrico contiene monóxido y dióxido de nitrógeno disueltos que son arrastrados por corrientes de aire y reciclados. Y la disolución final se comercializa como «ácido nítrico concentrado» cuya concentración es 16 M o del 68 % de ácido nítrico en masa. Es incoloro, pero si le da la luz se descompone formando dióxido de nitrógeno y adquiere un color amarillo.

7.4.2. Ácido sulfúrico.

La obtención industrial de este ácido abarca tres etapas, la primera es la combustión del azufre o de un sulfuro metálico en aire para dar lugar a dióxido de azufre:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad CuS(s) + O_2(g) \rightarrow Cu(s) + SO_2(g)$$

el segundo paso consiste en calentar a 400°C este dióxido en presencia de oxígeno y platino finamente dividido o de pentóxido de vanadio V_2O_5, y formar el trióxido de azufre (proceso de contacto):

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt\ 400^oC} 2SO_3(g)$$

y finalmente se añade el trióxido de azufre y agua, en la misma proporción y a velocidad controlada, a ácido sulfúrico de concentración 98 %, de manera que la concentración del ácido permanezca constante, siendo la reacción global:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$$

esta disolución se comercializa como ácido sulfúrico concentrado. Si no se añadiera agua se formarían una serie de ácidos polisulfúricos:

$$H_2SO_4(ac) + SO_3(g) \rightarrow H_2S_2O_7$$

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & .. & & .. & & \\
 & & :O & & :O & & \\
 & .. & || & .. & || & .. & \\
H & -O- & S & -O- & S & -O- & H \\
 & .. & || & .. & || & .. & \\
 & & :O & & :O & & \\
 & & .. & & .. & &
\end{array}
$$

7.4.3. Amoníaco

El amoníaco se obtiene mediante el proceso de Haber (químico alemán) en una reacción de formación, a partir de los gases nitrógeno e hidrógeno, según la reacción:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)\ \Delta H = -22,3\ Kcal$$

que según el principio de Le Châtelier se ve optimizada la formación a baja temperatura por favorecer la reacción exotérmica y a alta presión por favorecer la disminución de la presión parcial de los gases; las condiciones más adecuadas son 300ºC y 1000 atm, siendo entonces el rendimiento del 92,5 %; la velocidad de esta reacción se aumenta con el uso de catalizadores como hierro y aluminio.

7.5. Ejercicios

1. Escribe la reacción de los siguientes ácidos con agua: HNO_3, H_3PO_4, $HClO$, H_2SO_4, HF.

2. El ión hidruro H^- y el ión óxido O^{2-} son bases fuertes en agua, escribe las reacciones ajustadas del LiH, CaH_2, Li_2O y CaO con el agua.

3. Se neutralizan 250 ml de una disolución 1 M de HCl con 500 ml de una disolución 0,5 M de $NaOH$, calcula la concentración de $NaCl$ en la disolución resultante. (Solución: 0,33 mol/l)

4. Escribe las ecuaciones de ionización de los siguientes ácidos en disolución acuosa indicando qué reactivos y productos son ácidos y cuales bases: HCl, CH_3CO_2H, $HClO_4$, H_2SO_4, $HClO$, NH_4^+, H_2O.

5. Escribe las bases conjugadas de los siguientes ácidos: HF, HNO_3, $HClO_4$, H_2O, H_3O^+.

6. Escribe los ácidos conjugados de las siguientes bases: NH_3, OH^-, H_2O.

7. Escribe las ecuaciones ajustadas de la reacción de las siguientes sales con agua, cloruro de sodio, hipoclorito de sodio y cloruro de amonio. Indica si las disoluciones resultantes son ácidas, básicas o neutras.

8. Calcula el volumen de una disolución 0,100 mol/l de HCl necesario para reaccionar completamente con 5 g de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$. (Solución: 1,35 l)

9. Calcula el volumen de una disolución 0,115 mol/l de KOH necesario para reaccionar completamente con 100 ml de una disolución 0,211 M de HF. (Solución: 183,5 ml)

10. ¿Por qué factor cambia la concentración de ión hidronio cuando el pH varía en dos unidades? ¿y la concentración de ión hidróxido? (Solución: 100)

11. ¿Cómo varía el pH del agua pura al añadir cada una de las siguientes sustancias por separado: HCN, HCl, $NaCN$, $NaCl$, NH_4Cl, NH_3, $NaClO$, Na_2S y $NaCO_3$?

12. Calcula el pH de las siguientes disoluciones: a) HCl 0,235 M (mol/l), b) $NaOH$ 0,150 M. (Solución: a) 0,63, b) 13,18)

13. Calcula el pH en cada una de la siguientes disoluciones: a) 0,010 M en HCl, b) 0,010 M en $NaOH$, c)10^{-4} M en $Ca(OH)_2$. (Solución: a) 2, b) 12 c) 10,3)

14. Halla el pH y elpOH de cada una de las siguientes disoluciones: a) 0,250 moles de HNO_3 en 0,250 l de disolución, b) 0,110 M en KNO_3, c) 0,010 moles de $NaOH$ en 0,100 l de disolución. (Solución: a) pH=0, pOH=14, b) pH=pOH=7, c) pH=13, pOH=1)

15. Calcula la concentración de iones y el pH de la siguiente disolución de electrólito fuerte: 5,15 g de $HClO_4$ (M=100,46 g/mol) en 0,250 l de una disolución acuosa de $HClO_4$ 0,150 M. (Solución: $[H_3O^+] = [ClO_4^-] = 0,355$ mol/l, pH=0,45)

16. Calcula la concentración de iones y el pH de la siguiente disolución de electrólito fuerte: 1,65 g de $Ba(OH)_2$ (M=171,36 g/mol) a una mezcla de 47,6 ml de disolución acuosa de $Ba(OH)_2$ 0,0562 M y 23,2 ml de $Ba(OH)_2$ 0,100 M. (Solución: $[Ba^{2+}]$=0,206 mol/l, $[OH^-]$=0,416 mol/l, pH=13,62)

17. Calcula la concentración de una disolución de amoníaco que tenga un pH=11,111, sabiendo que $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}\ mol/l$. (Solución: 0,095)

18. Calcula las concentraciones de hidronio, fluoruro y ácido fluorhídrico en una disolución 0,010 mol/l en HF, $K_a = 3,5 \cdot 10^{-4}\ mol/l$. (Solución: $[H_3O^+] = [F^-]$=1,7·10^{-3} mol/l, $[HF]$=8,3·10^{-3} mol/l)

19. Calcula la concentración de hidronio en una disolución 0,010 M en ácido ciánico $HCNO$, $K_a = 2{,}2 \cdot 10^{-4}\ mol/l$. (Solución: 1,38·$10^{-3}$ mol/l)

20. Calcula la constante de disociación del cianhídrico HCN si en una disolución 0,025 mol/l el grado de disociación es $1,4 \cdot 10^{-4}$. (Solución: 4,9·10^{-10} mol/l)

21. Calcula el pH de 1 l de disolución que contiene 2,48 g de NH_3 ($K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}\ mol/l$; M=17,031 g/mol). (Solución: 11,2)

22. Calcula el grado de disociación α del amoníaco en una disolución $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l. (Solución: 0,04)

23. Calcula la constante de ionización del ácido acético, sabiendo que al disolver $2,35 \cdot 10^{-3}$ mol de HCH_3COO en 0,250 l de agua el pH resultante es 3,40. (Solución: 1,77·10^{-5} mol/l)

24. Calcula el pH y pK_a de una disolución 10^{-3} M de un ácido monoprótico que está ionizado al 3,41 %. (Solución: pH=4,5 pK_a=6)

25. Calcula para cada una de las siguientes disoluciones de ácido benzoico ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$ a 25ºC en disolución acuosa) el grado de disociación y el pH: a) 0,100 M y b) 0,030 M. (Solución: a) α=0,0253 pH=2,6 b) α=0,046 pH=2,86)

26. Los músculos suelen doler después de un intenso ejercicio físico debido a la formación de ácido láctico ($K_a = 8,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) a una velocidad mayor con la que se metaboliza en CO_2 y H_2O. Calcula el pH del fluido muscular cuando la concentración de ácido láctico es de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. (Solución: 3,2)

27. Calcula el pH de una disolución preparada por adición de 25 ml de KOH 0,10 M a 50 ml de HNO_3 0,080 M. (Solución: 2,7)

28. El pH de una disolución de ácido hipocloroso $HClO$ 0,10 M es 4,2, calcula el valor de pK_a para este ácido. (Solución: 7,4)

29. Calcula el pH de una disolución acuosa 0,0050 M en KF ($K_a(HF) = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). (Solución: 7,58)

30. Calcula el pH de una disolución 0,02 M en NH_4Cl ($K_b(NH_3) = 1,81 \cdot 10^{-5}$ mol/l). (Solución: 5,48)

31. Calcula el pH de una disolución de 25 ml de HCl 0,100 M al añadir 50 ml de $NaOH$ 0,100 M en porciones sucesivas de 5 ml (suponiendo que los volúmenes son aditivos).

32. Calcula el pH en el punto de equivalencia de una disolución de 25 ml de amoníaco ($K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$ mol/l) 0,100 M a la que se añade una disolución de HCl 0,100 M en porciones sucesivas de 5 ml. ¿Qué indicador sería conveniente usar en esta valoración?

7.6. PAU: Problemas y cuestiones

Problemas

1. Un determinado ácido orgánico monoprótico está disociado un 2,5 % en disolución acuosa 0,2 molar. Calcula:

    a) su constante de disociación.

    b) el grado de disociación en una disolución 0,05 molar.

    c) ¿cómo varía el grado de disociación de un ácido débil con la concentración?

    d) ¿cómo varía la constante de disociación?

2. Calcula el pH de cada una de las siguientes disoluciones:

    a) 0,01 M de ácido clohídrico;

    b) 0,001 M de hidróxido de sodio;

    c) 0,1 M de hidróxido de bario;

    d) 0,01 M de ácido acético.
    Datos: K_a del ácido acético = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

3. Disponemos de un vaso que contiene 100 ml de disolución 0,15 M de KOH (base fuerte) y otro vaso que contiene 100 ml de disolución 0,15 M de NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

    a) Calcule el pH y la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio en ambas disoluciones.

    b) Escriba las reacciones de neutralización de ambas bases con ácido clorhídrico (HCl). Calcule el volumen de disolución 0,45 M de HCl necesario para neutralizar cada una de las disoluciones de KOH y NH_3.

    Datos: masas atómicas.- K=39; H=1; O=16; N=14; Cl=35,5.

4. En el laboratorio se preparó una disolución ácido yódico, HIO_3, disolviendo 3,568 g de este ácido en 150 mL de agua. Teniendo en cuenta que el pH de la disolución resultante fue de 1,06 calcule:

    a) la constante de disociación, K_a del ácido.

    b) el grado de disociación del ácido.

    c) Si tras llegar al equilibrio, se añaden 1,256 g de HIO_3, ¿cual será el pH de la disolución resultante?

    Datos: masas atómicas.- H=1; O=16 I=127.

5. Se dispone de 80 mL de una disolución 0,15 M de ácido clorhídrico, disolución A, y de 100 mL de otra disolución 0,1 M de hidróxido de sodio, disolución B. Se desa saber:

    a) El pH de la disolución A.

b) El pH de la disolución B.

c) Si se mezclan ambas disoluciones, cuánto valdrá el pH de la disolución resultante.

6. La constante de ionización del ácido fórmico (HCOOH) es de $1'77 \cdot 10^{-4}$. Calcular:

a) El pH de la disolución formada al disolver 0'025 g de ácido fórmico en 500 mL de agua.

b) El pH de la disolución resultante al añadir 50 mL de ácido clorhídrico 0'02 M a 0'1 L de la disolución anterior.

Datos: Masas atómicas: H:1; C:12; O:16.

7. Se disuelven 1'83 g de ácido benzóico C_6H_5COOH en 500 ml de agua:

a) calcula el pH de la disolución anterior,

b) se hacen reaccionar 15 ml de la disolución anterior con 9 ml de una disolución de NaOH 0'05M. Explica si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

Datos.- $K_a(C_6H_5COOH) = 6'4 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas: H:1, C:12, O:16.

8. En el laboratorio se tienen dos recipientes, uno de ellos contiene 150 mL de HCl 0,25 M y el otro 150 mL de ácido acético $CH_3 - COOH$ 0,25 M.

a) Razonar cual de las dos disoluciones es más ácida

b) Calcular el pH de cada una de las disoluciones

c) Calcular el volumen de agua que debe añadirse a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.
Dato: $K_a(CH_3 - COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

9. El ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$, es el componente activo de la aspirina. Al disolver 0,523 g de ácido acetilsalicílico en 0,05 litros de agua, el pH final de la disolución resulta ser 3,36. Calcula:

a) la constante de acidez del ácido acetilsalicílico,

b) si a la disolución anterior se le añaden 10^{-5} moles de HCl, ¿cual será el pH de la disolución final?
Datos: Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

10. Las disoluciones de ácido fórmico (ácido metanóico, $HCOOH$) pueden producir dolorosas quemaduras en la piel; de hecho, algunas hormigas ("formica") utilizan este ácido en sus mecanismos de defensa. se dispone de 250 ml de una disolución de ácido metanóico que contiene 1,15 g de este ácido.

a) Calcula el pH de esta disolución.

b) Si a 9 ml de la disolución anterior se le añaden 6 ml de una disolución de $NaOH$ 0,15 M, explica si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.
Datos: K_a(ácido fórmico)=$2 \cdot 10^{-4}$. Masas atómicas: H: 1, C: 12, O:16.

11. Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico, HNO_3, del 36 % de riqueza y 1,18 kg/L de densidad. Teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, calcula:

    a) La molaridad de la disolución de HNO_3 inicial (1).
    b) El pH de la disolución resultante de añadir 5 mL de la disolución de HNO_3 inicial a 600 mL de agua (0,5).
    c) El pH de la disolución resultante de mezclar 125 mL de la disolución de HNO_3 del apartado anterior (b) con 175 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,075 M (0,5).

12. Una disolución de ácido nitroso, HNO_2, tiene un pH de 2,5. Calcula: (0,5 cada apartado)

    a) La concentración de ácido nitroso inicial.
    b) La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.
    c) El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.
    d) Si a 10 mL de la disolución anterior se le añaden 5 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M, razona si la disolución resultante será ácida, neutra o básica

    DATO: Constante de acidez del ácido nitroso , $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

13. Al disolver 6,15 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH, en 600 mL de agua el pH de la disolución resultante es 2,64. Calcula:

    a) La constante de acidez del ácido benzoico. (1,2)
    b) Si a 5 mL de la disolución anterior se le añaden 4,2 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M, razona si la disolución resultante será ácida, neutra o básica. (0,8)

    Datos.- Masas atómicas: H: 1; C: 12; O: 16.

14. El ácido fluorhídrico, $HF(ac)$, es un ácido débil siendo una de sus aplicaciones más importantes la capacidad de atacar el vidrio. Su equilibrio de disociación viene dado por:

$$HF(ac) \leftrightarrow F^-(ac) + H^+(ac)\ K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$$

    Si 0,125 g de HF se disuelven en 250 mL de agua, calcula:

    a) El pH de la disolución resultante. (0,8)
    b) El grado de disociación del ácido en estas condiciones. (0,4)
    c) El volumen de una disolución 0,25 M de $NaOH$ que debe añadirse a 100 mL de la disolución anterior para reaccionar completamente con el HF.

    Datos.- Masas atómicas: H: 1; F: 19.

15. a) Calcula el grado de disociación (%) de una disolución de ácido monoprótico acetilsalicílico (aspirina). (0,6 puntos)

b) Calcula el grado de disociación (%) del ácido acetilsalicílico en concentración 0,02 M en el jugo gástrico de un paciente cuyo pH del jugo gástrico es 1,00. (0,6 puntos)

c) El acetilsalicilato, base conjugada del ácido acetilsalicílico, es un preparado farmacéutico que se usa por vía subdérmica. Calcula el porcentaje de acetilsalicilato que hay en un vial que contiene una disolución preparada a partir de 0,0001 moles de acetilsalicilato en 5 mL de agua. (0,8 puntos)

Datos: K_a (ácido acetilsalicílico) $= 3,0 \cdot 10^{-4}$; $K_w = 10^{-14}$

16. El ácido láctico $C_3H_6O_3$ es un ácido monoprótico débil que está presente en la leche agria como resultado del metabolismo de ciertas bacterias. Se sabe que una disolución 0,10 M de ácido láctico tiene un pH de 2,44.

    a) Calcula la K_a del ácido láctico. (0,5 puntos)

    b) Calcula el pH de una disolución que contiene 56 mg de ácido láctico disueltos en 250 mL de agua. (0,7 puntos)

    c) ¿Cuántos mL de una disolución de 0,115 M de $NaOH$ se requieren para reaccionar completamente con los moles de ácido de la disolución anterior? (0,8 puntos)

    Datos: Masas atomicas: H: 1; C: 12; O: 16.

17. El ácido benzoico, C_6H_5COOH, es un ácido monoprótico débil que se utiliza como conservante (E-210) en alimentación. Se dispone de 250 ml de una disolución de ácido benzoico que contiene 3,05 g de este ácido.

    a) Calcula el pH de esta disolución. (1,2 puntos)

    b) Calcula el pH de la disolución resultante cuando se añaden 90 ml de agua destilada a 10 ml de la disolución de ácido benzoico. (0,8 puntos)

    Datos: Masas atómicas: H = 1 ; C = 12 ; O = 16; $K_a(C_6H_5COOH) = 6,4 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Cuestiones

1. *a*) Según la definición de Brönsted, el ión HCO_3^- ¿es un ácido o una base?

    b) Una disolución acuosa de hidrógeno carbonato de sodio ¿tiene pH mayor o menor que 7?

    c) Escribe las reacciones que tienen lugar al añadir un exceso de ácido clorhídrico a una disolución acuosa de hidrógeno carbonato de sodio?

2. Escribe y ajusta las reacciones que tienen lugar en el proceso de obtención del ácido nítrico a partir del amoníaco ¿en cual de ellas es necesario utilizar un catalizador? ¿Cual es el motivo?

3. Escribe y ajusta las reacciones químicas correspondientes a la obtención del ácido nítrico a partir de amoníaco.

4. Razona cuales de las siguientes frases son verdaderas y cuales son falsas, referidas a una disolución diluida de un ácido fuerte (HX). En el caso de que sean falsas reescríbelas correctamente.

    a) Hay especies X^-, H^+ y HX en concentraciones apreciables.

    b) Hay HX en mayor proporción que X^- y H^+

    c) La concentración de protones es mucho mayor que la de aniones.

5. Se dispone en el laboratorio de disoluciones acuosas 0,1 M de las siguientes sustancias: $NaNO_3$, H_2SO_4, KOH, CH_3COOH y NH_4Cl. Responde razonadamente:

    a) Ordene las disoluciones por orden creciente de pH.

    b) Si mezclamos 50 mL de la disolución 0,1 M de CH_3COOH con 50 mL de la disolución 0,1 M de KOH, indique si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

6. Uno de los problemas ambientales de los países industrializados es el de la lluvia ácida.

    a) explique a qué se debe este fenómeno.

    b) escriba al menos dos de los las reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera para que se produzca este fenómeno.

7. De las siguientes parejas de compuestos indique razonadamente:

    a) ¿Qué ácido es más fuerte: el ácido acético (CH_3COOH) o el ácido fórmico (HCOOH)?

    b) ¿Qué ácido es más fuerte: el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido clorhídrico (HCl)?

    c) ¿Qué base es más fuerte: el ión acetato o el ión fórmiato?
    Datos: K_a(ácido acético)= 1,8·10^{-5}; K_a(ácido fórmico)= 2·10^{-4};K_a(ácido fluorhídrico)= 7,8·10^{-4};K_w= 10^{-14}.

8. *a*) ¿Cual es la diferencia fundamental del concepto ácido-base según la teoría de Arrhenius y de Brönsted-Lowry?

    b) Dados los siguientes ácidos:

    $HClO_4$ (ácido fuerte)
    $HF(K_a) = 7 \cdot 10^{-4}$
    $HClO(K_a) = 3,2 \cdot 10^{-8}$

    Escriba las bases conjugadas respectivas.

    c) Ordene, razonándolo, las bases conjugadas del apartado B según su fuerza como bases.

9. Indica razonadamente si las siguientes disoluciones acuosas son ácidas, básicas o neutras:

    a) HCl en concentración 0,01 M y $NaOH$ en concentración 0,02 M.

    b) CH_3COOH en concentración 0,01 M y $NaOH$ en concentración 0,01 M.

c) CH_3COONa en concentración 0,01 M.
Nota: tener en cuenta que el ácido acético es un ácido débil.

10. En cada uno de los siguientes apartados, razona si la disolución resultante, de mezclar las disoluciones que se indican, será ácida, básica o neutra:

    a) 25 ml de CH_3COOH 0,1 M + 25 ml de $NaOH$ 0,1 M
    b) 25 ml de HCl 0,1 M + 25 ml de $NaOH$ 0,1 M
    c) 25 ml de $NaCl$ 0,1 M + 25 ml de CH_3COONa 0,1 M
    d) 25 ml de HCl 0,1 M + 25 ml de NH_3 0,1 M

11. Explica por qué la lluvia sólo se considera ácida cuando su pH es igual o menor de 5. ¿Cuales son los contaminantes químicos implicados en la lluvia ácida y cuales sus fuentes emisoras?. Explica los efectos nocivos y beneficiosos del ozono para la vida en la tierra.

12. Las constantes de disociación ácida del ácido acético, CH_3COOH, y del ácido hipocloroso, $HClO$, son respectivamente $1,8 \cdot 10^{-5}$ y $3,0 \cdot 10^{-8}$, respectivamente. Contesta razonadamente las siguientes cuestiones:

    a) ¿Cual de los dos ácidos es más fuerte? (0,7 puntos)
    b) ¿Cual es la base más fuerte: el ión acetato o el hipoclorito? (0,7 puntos)
    c) se mezclan volúmenes iguales de una disolución de ácido acético y otra de hipoclorito, ambas de la misma concentración. deduce si la disolución resultante será ácida, neutra o básica. (0,6 puntos).

    Datos: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

Capítulo 8

Equilibrio redox

8.1. Reacciones redox

El término oxidación se introdujo cuando Lavoisier demostró que en todos los procesos de combustión se consumía oxígeno. El término reducción se utilizó para describir los procesos de transformación de un óxido metálico a metal, lo que llevó a considerarlo como proceso opuesto al de oxidación.

Si se analiza los procesos de combustión de sodio y magnesio en oxígeno puro o en cloro, se demuestra la cesión y aceptación de electrones:

$$Na\cdot + \cdot\overline{\underline{Cl}}| \rightarrow Na^{+} : \ddot{\underset{..}{Cl}} :^{-}$$

igual ocurrirá en el proceso de formación del óxido de sodio donde dos electrones son aceptados por el oxígeno y cedidos por dos átomos de sodio, y en la formación del óxido de magnesio, dos electrones del átomo metálico son cedidos al oxígeno.

La terminología que se utiliza en los procesos de reducción y oxidación (redox) es la siguiente:

Oxidación	= cesión de electrones
Reducción	= aceptación de electrones
Proceso redox	= desplazamiento de electrones
Sustancia oxidante	= sustancia que acepta e^-
Sustancia reductora	= sustancia que cede e^-
Sustancia oxidada	= sustancia que cede e^-
Sustancia reducida	= sustancia que acepta e^-

Cualquier proceso redox puede dividirse en dos semireacciones, una de oxidación y otra de reducción, que en el ejemplo de formación del cloruro de sodio serían:

semireacción de reducción	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	el Cl se reduce, es el oxidante
semireacción de oxidación	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	el Na se oxida, es el reductor

8.1.1. Estado de oxidación

El estado de oxidación es la medida del alcance de la oxidación de un elemento en sus compuestos, es un número o índice que coincide con la carga que tendría si se asignaran los electrones de cada enlace al elemento más electronegativo, según las reglas siguientes:

1. un elemento en cualquiera de sus variedades alotrópicas tiene de índice de oxidación cero,
2. el F es elemento más electronegativo y su índice de oxidación es -1 en todos sus compuestos,
3. el O tiene normalmente un índice de oxidación de -2 en sus compuestos excepto en:
   a) cuando se combina con el F, que es de +2,
   b) cuando se combina como ión peróxido $-O-O-^{2-}$, donde es -1.
4. el resto de los halógenos tienen -1 excepto cuando se combinan con un elemento más electronegativo, el O y otros halógenos,
5. el H normalmente tiene +1 excepto en los hidruros metálicos que es -1.
6. la suma de los índices de oxidación de los elementos que forman un compuesto debe ser cero.

De la definición de estado de oxidación se deduce que cuando una especie se oxida aumenta este número de oxidación de alguno de sus átomos y al reducirse disminuye dicho índice de oxidación.

8.1.2. Los halógenos como agentes oxidantes

En una disolución incolora de bromuro de sodio al hacer burbujear gas cloro se produce un cambio de color a naranja rojizo, debido a la aparición del bromo:

$$Cl_2(g) + 2Na^+(ac) + 2Br^-(ac) \rightleftharpoons 2Cl^-(ac) + 2Na^+(ac) + Br_2(l)$$

es evidente que el gas cloro se ha reducido, su estado de oxidación pasa de ser 0 a -1; por contra el ión bromuro se oxida ya que su índice de oxidación pasa de -1 a 0. El cloro es un oxidante más enérgico que el bromo, y las semireacciones serían:

semireacción de reducción	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	el Cl se reduce, es el oxidante
semireacción de oxidación	$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$	el Br^- se oxida, es el reductor

Si en la reacción anterior se sustituye el bromuro por yoduro de potasio que también es una disolución incolora se produce una coloración parda por la aparición de iodo cuando se hace burbujear gas cloro:

$$Cl_2(g) + 2K^+(ac) + 2I^-(ac) \rightleftharpoons 2Cl^-(ac) + 2K^+(ac) + I_2(s)$$

de nuevo se hace evidente que el cloro es un oxidante más enérgico que el iodo, ya que el ión yoduro es oxidado a yodo.

El flúor es más electronegativo y más oxidante que el cloro, el cloro es más electronegativo y más oxidante que el bromo y como el bromo es más electronegativo que el yodo es de esperar que sea más oxidante también.

Puede establecerse un orden de mayor a menor oxidante: F, Cl, Br y I.

$$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$$
$$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$$
$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

y por el contrario el yodo el más reductor de la serie y el flúor el menos reductor

8.1.3. Reacciones entre metales

Cuando se introduce un trozo de hierro metálico en una disolución de sulfato de cobre, se produce el depósito de cobre metal, $Cu(s)$ sobre el hierro y va desapareciendo el color azul de la disolución al ir disminuyendo la concentración de iones $Cu^{2+}(ac)$, es decir que el cobre se reduce gracias a la sustancia reductora que es el hierro metal, por lo que el hierro se oxidará a $Fe^{2+}(ac)$. Si se introduce cobre en una disolución de cloruro de hierro no ocurre nada.

Sin embargo si se introduce el cobre metálico en una disolución de nitrato de plata, los iones $Ag^+(ac)$ se reducen a $Ag(s)$ que se deposita sobre el cobre que es el agente reductor oxidándose a Cu^{2+}. El hierro también es capaz de reducir a los iones de plata, por tanto el orden de mayor a menor oxidante será de la plata al hierro.

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$$
$$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$$

de donde se deduce que el hierro es la especie más reductora de la serie.

8.1.4. Reacciones de los metales con ácidos

Una propiedad ya conocida que tienen los ácidos diluidos es aquella que al reaccionar con los metales desprenden hidrógeno.

El ácido clorhídrico ataca al hierro con desprendimiento de gas hidrógeno, las especies químicas presentes en la disolución inicialmente son el hierro metálico, el ión hidronio y el ión cloruro, además del agua. Cuando reaccionan y se establece el equilibrio aparecen las especies ión hierro (II), gas hidrógeno, y permanece constante la concentración del ión cloruro y del agua.

Esto sucede debido a que el ión cloruro no puede reducirse más, el ión hidronio se reduce H_3O^+ formando gas hidrógeno, el hidrógeno cambia su estado de oxidación de +1 a 0, al oxidar al hierro convirtiéndolo en iones de hierro:

$$Fe(s) + 2H_3O^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2H_2O(l) + H_2(g)$$

siendo las semireacciones:

$$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$
$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2H_2O(l)$$

esto demuestra que el hidronio es más oxidante que el hierro.

Sin embargo el cobre y la plata permanecen inalterados cuando se sumergen en ácidos diluidos como el clorhídrico, de donde se deduce que el cobre y la plata son más oxidantes que el ión hidronio:

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$$
$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$$

de nuevo se tiene una escala que refleja el poder oxidante de varias especies químicas.

Ajuste de reacciones

El cobre y plata si que reaccionan con ácidos fuertes concentrados y diluidos pero no se desprende hidrógeno ya que los iones hidronio son menos oxidantes que estos metales; normalmente son reacciones difíciles de estudiar y cuyo conocimiento en algunos casos es insuficiente.

Unas que están bien estudiadas son las reacciones del cobre con el ácido nítrico tanto diluido como concentrado, en la primera se desprende monóxido de nitrógeno y en la segunda dióxido de nitrógeno:

$$3Cu(s) + 8HNO_3(ac) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$
$$Cu(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Otro ejemplo es la reacción del plomo con ácido sulfúrico concentrado:

$$Pb(s) + 2H_2SO_4(l) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

proceso en el que las semireacciones son:

$$Pb(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$$
$$SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons SO_2 \text{ (sin ajustar)}$$

la primera es la de oxidación en la que el plomo se oxida al aumentar su estado de oxidación de 0 a +2, la segunda es la semireacción de reducción en la que el azufre del ión sulfato que tiene un estado de oxidación de +6 cambia a +4 en el dióxido de azufre.

Una vez que se conocen los productos de estas reacciones, la dificultad radica en su ajuste para lo que se utilizan métodos de ajuste como el ión-electrón que consiste en los siguientes pasos:

1. Localizar las especies que cambian de estado de oxidación y escribir las dos semireacciones.

2. Ajustar cada semireacción por separado procediendo por el orden siguiente:
   a) ajustar el número de átomos cuyo estado de oxidación cambia,
   b) ajustar el oxígeno añadiendo moléculas de H_2O a uno de los lados de la ecuación,
   c) ajustar el hidrógeno añadiendo iones hidrógeno (H^+),
   d) ajustar la carga añadiendo electrones (el número de electrones debe corresponderse con el cambio en el estado de oxidación).
3. Multiplicar las dos ecuaciones de forma que el número de electrones ganados por una sea igual a los perdidos por la otra. Suma las dos ecuaciones.
4. Si la reacción se realiza en medio básico, añadir iones hidróxido (OH^-) a ambos lados hasta neutralizar los iones hidrógeno (H^+) convirtiéndolos en H_2O.
5. Añadir las especies espectadoras y ajustarlas.
6. Comprobar el ajuste de la reacción final (número de átomos de cada especie y carga neta). Comprobar que los coeficientes son lo más simples posible.

Ejemplo 1 *La reacción del cobre con ácido nítrico concentrado de la que se sabe que se obtienen como productos el nitrato de cobre (II), oxido de nitrógeno (IV) y agua se ajustaría aplicando los pasos anteriores:* $Cu(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$

1. *El cobre se oxida y pasa de 0 a +2 mientras que el nitrógeno se reduce de +5 en el ácido nítrico a +4 en el dióxido de nitrógeno, por lo que las semirreacciones son:*
   $Cu \rightarrow Cu^{2+}$
   $NO_3^- \rightarrow NO_2$
2. *Se ajusta cada semirreacción por separado:*
   a*) el número de átomos cuyo estado de oxidación cambia es el mismo en ambas partes de las semirreacciones,*
   b*) en la segunda reacción se añade* H_2O *para ajustar el oxígeno:*
   $NO_3^- \rightarrow NO_2 + H_2O$,
   c*) se añaden iones hidrógeno (*H^+*) para ajustar el hidrógeno*
   $NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$,
   d*) se ajusta la carga añadiendo electrones (el número de electrones debe corresponderse con el cambio en el estado de oxidación):*
   $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
   $NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$
3. *Se multiplica la segunda ecuación para que el número de electrones ganados por una sea igual a los perdidos por la otra.*
   $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
   $2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O$
   Se suman las dos ecuaciones:
   $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu^{2+} + 2e^-$
4. *Como es una reacción que se realiza en medio ácido no se añaden iones hidróxido (*OH^-*).*

5. *Se añaden iones nitrato en los productos para neutralizar al catión de cobre y por lo tanto debe incluirse la misma cantidad en los reactivos:*
   $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- + 2NO_3^- \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu^{2+} + 2e^- + 2NO_3^-$
6. *Se comprueba el ajuste de la reacción final en la que los coeficientes son lo más simples posible:*
   $Cu + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu^{2+} + 2NO_3^-$
   $Cu + 4HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu(NO_3^-)_2$

8.1.5. Fuerza de los medios oxidantes y reductores.

Experiencias como las anteriores permiten establecer una escala cualitativa relativa de la fuerza oxidante de una especie química, que de forma resumida vendría dada por las vistas hasta aquí:

$$F_2/F^- \; Cl_2/Cl^- \; Br_2/Br^- \; Ag^+/Ag \; I_2/I^- \; Cu^{2+}/Cu \; H^+/H_2 \; Fe^{2+}/Fe$$

el flúor es la especie más oxidante, y su forma reducida el anión F^- la menos reductora y por el contrario el catión Fe^{2+} es la especie menos oxidante y su forma oxidada el hierro metal la más reductora.

Una escala cuantitativa basada en potenciales eléctricos de reducción viene dada por tabla (8.1), donde se ha elegido como referencia el par H^+/H_2 con potencial cero, llamado potencial de hidrógeno (pH):

En esta tabla el término E^o_{red} es la fuerza electromotriz o potencial de reducción que debe aplicarse a una especie química para que se reduzca. El potencial eléctrico está relacionado con el trabajo hecho para desplazar la carga eléctrica; dado que la carga eléctrica móvil está constituida por electrones de valor negativo, cuando la fuerza electromotriz sea positiva el trabajo será también negativo, lo que significa que el propio sistema aporta ese trabajo para sufrir una reducción; si por el contrario la fuerza electromotriz es negativa, el trabajo será positivo lo que significa que es aportado por los alrededores del sistema.

Es evidente que si invertimos las reacciones de la tabla anterior, el potencial de reducción correspondiente cambia de signo y recibe el nombre de potencial de oxidación.

El litio es el menos oxidante, pero si se invierte la reacción y se convierte en una reacción de oxidación se deduce que es el más reductor, y en una situación dada se oxidará cediendo electrones a otra especie química a la que reducirá, siendo en este caso el potencial de oxidación positivo:

$$Li \rightarrow Li^+ + e^- \;\; E^o_{oxi} = +3,05$$

La tabla informa de qué especie se reduce con más facilidad que otra, y cuando ambas están en contacto, la de mayor potencial de reducción se reducirá a costa de los electrones cedidos por la especie con menor potencial de reducción, oxidándose esta última. Si se aplica este razonamiento para saber lo que ocurrirá si se introduce un lámina de estaño en una disolución que contiene iones Pb^{4+}, se comprueba al consultar la tabla que el potencial de reducción es mayor para los iones de plomo (+1,67 V) que para el de los de estaño (-0,14 V), por lo tanto se reducirán los iones de plomo y se oxidará el estaño metálico de forma

Cuadro 8.1: Serie redox

Especie oxidante	reacción		Especie reductora	E^o_{red}(V)
Muy enérgica	$F_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	muy débil	+2,87
	$O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow O_2 + 2H_2O$		+2,07
	$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow 2SO_4^{2-}$		+2,05
	$Au^+ + e^-$	$\rightarrow Au$		+1,69
	$Pb^{4+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb^{2+}$		+1,67
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		+1,51
	$Cl_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$		+1,36
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$		+1,33
	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$		+1,23
	$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$		+1,09
	$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag$		+0,80
	$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$		+0,77
	$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$		+0,54
	$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	$\rightarrow 4OH^-$		+0,40
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu$		+0,34
	$AgCl + e^-$	$\rightarrow Ag + Cl^-$		+0,22
	$SO_4^{2-} + 4H^+2e^-$	$\rightarrow SO_2 + 2H_2O$		+0,17
	$2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2$		0
	$Fe^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Fe$		-0,04
	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb$		-0,13
	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn$		-0,14
	$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni$		-0,25
	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe$		-0,44
	$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr$		-0,74
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn$		-0,76
	$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2 + 2OH^-$		-0,83
	$Cr^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cr$		-0,91
	$Mn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mn$		-1,18
	$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al$		-1,66
	$Mg^{2+} + e^-$	$\rightarrow Mg$		-2,36
	$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na$		-2,71
	$Ca^{2+} + e^-$	$\rightarrow Ca$		-2,87
	$K^+ + e^-$	$\rightarrow K$		-2,93
muy débil	$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li$	muy enérgica	-3,05

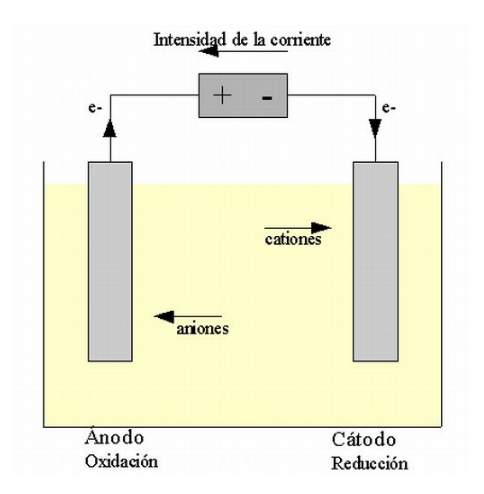


Figura 8.1: Esquema de célula electrolítica.

espontánea. Si por el contrario se tiene una disolución de iones de estaño y se introduce una lámina de plomo no ocurrirá nada, o dicho de otra manera el proceso de oxidación del plomo y reducción del estaño no se producirá de manera espontánea.

8.2. Procesos redox no espontáneos

En los ejemplos anteriores se demuestra como una especie química puede comportarse como oxidante o como reductora en función de la fuerza relativa con otra especie con la que reaccione, dando lugar a sus especies reducida y oxidada estableciéndose un nuevo equilibrio llamado redox.

Un equilibrio redox está desplazado hacia la formación de especies más débiles como oxidantes y como reductoras. No obstante este equilibrio puede desplazarse en el otro sentido, es decir hacia la formación de las especies más oxidantes y más reductoras usando una corriente eléctrica, dando lugar a las reacciones llamadas de electrólisis, gracias al aporte de electrones de la corriente.

La electrólisis se realiza en recipientes llamados células electrolíticas, que consisten en dos electrodos de metal o grafito, uno llamado cátodo (conectado al polo negativo de la fuente de alimentación) donde se produce la reducción y otro ánodo (conectado al polo positivo de la fuente de alimentación) donde se da la oxidación, sumergidos en el electrólito.

El estudio de las reacciones de electrólisis se hará con una complicación progresiva: primero la de una sal fundida, segundo la de una disolución acuosa y tercero con los electrodos no inertes.

8.2.1. Electrólisis de sal $NaCl$ fundida

Al aportar calor al cloruro de sodio llega a fundirse y de esta manera se obtiene el electrólito, en cuyo interior los cationes de sodio y los aniones cloruro pueden desplazarse; una vez obtenido el electrólito se introducen los electrodos

de carbono (inertes) conectados a una fuente de alimentación (batería o pila) constituyendo el conjunto una célula electrolítica.

Una visión simplificada de la corriente eléctrica es el movimiento de los electrones por el interior de los conductores, los electrones salen del polo negativo de la fuente de alimentación y se dirigen hacia el cátodo de la célula electrolítica, y en la misma cantidad entran por el polo positivo de la fuente provenientes del ánodo de la célula. Mientras que en en el electrólito ocurre que los aniones cloruro Cl^- se moverán hacia el ánodo donde cederán su electrón oxidándose, mientras que los cationes Na^+ se moverán hacia el cátodo donde se reducirán al captar electrones, según las siguientes semireacciones:

$$\begin{array}{lcl} \text{ánodo} & 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- & \text{oxidación} \\ \text{cátodo} & Na^+ + 1e^- \rightarrow Na & \text{reducción} \end{array}$$

En el cátodo de la célula (polo negativo) se dará la reducción de las especies químicas presentes en el electrólito, como las especies presentes son los cationes de sodio y los aniones cloruro, pero estos últimos están en su estado de oxidación más bajo y no pueden ser reducidos más, por ello serán los cationes los que se reducirán a sodio metálico. En el ánodo de la célula (polo positivo) se dará la oxidación, y dado que los iones sodio no pueden oxidarse más la especie química oxidada serán los iones cloruro.

8.2.2. Electrólisis de cloruro de sodio acuoso

Para realizar esta electrólisis se usan electrodos de carbón o de platino mientras que el electrólito contiene las siguientes especies: Na^+, Cl^- y H_2O y en cantidades muy inferiores H_3O^+ y OH^-.

En el cátodo pueden ser reducidos los cationes de sodio y las moléculas de agua, ya que los iones cloruro ya no pueden reducirse más, y para ello se consulta la tabla de fuerza redox:

$$\begin{array}{rll} 2H_2O + 2e^- & \rightarrow H_2 + 2OH^- & -0,83 \\ Na^+ + e^- & \rightarrow Na & -2,71 \end{array}$$

el potencial de reducción es inferior en el caso del agua, esta es más oxidante que el catión de sodio, y por tanto serán las moléculas de agua las que se reducirán produciendo gas hidrógeno en el cátodo.

En el ánodo pueden ser oxidados los aniones de cloro y las moléculas de agua, por lo que se hace el mismo razonamiento previa consulta de la tabla:

$$\begin{array}{rll} O_2 + 4H^+ + 4e^- & \rightarrow 2H_2O & +1,23 \\ Cl_2 + 2e^- & \rightarrow 2Cl^- - & +1,36 \end{array}$$

pero como se trata de una oxidación se invierten las reacciones de reducción para convertirlas en reacciones de oxidación con sus respectivos potenciales de oxidación:

$$\begin{array}{lll} 2H_2O & \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- & -1,23 \\ 2Cl^- - & \rightarrow Cl_2 + 2e^- & -1,36 \end{array}$$

el potencial de oxidación es menor en el caso del agua que en el del ión cloro, por lo tanto el agua es más fácil oxidar. Sin embargo experimentalmente se obtiene también gas cloro, la razón debe buscarse en la cinética de la reacción de oxidación del agua, que es muy lenta debido a que la energía de activación es elevada.

En resumen se obtiene gas cloro en el ánodo y gas hidrógeno en el cátodo con la formación de iones hidróxido, una disolución básica, que puede identificarse con la adición de fenolftaleína.

8.2.3. Electrólisis de sulfato de sodio acuoso.

Las especies presentes en el electrólito son: el catión Na^+, el anión SO_4^{2-} y las moléculas de agua.

En el cátodo podrían reducirse los cationes de sodio y las moléculas de agua, de la electrólisis anterior ya se sabe que es más fácil reducir el agua con desprendimiento de hidrógeno.

En el ánodo pueden ser oxidados los aniones sulfato y las moléculas de agua, en el sulfato el azufre ya está en su estado de oxidación más alto +6 por lo que no es fácil su oxidación, por lo tanto se oxidarán las moléculas de agua con desprendimiento de oxígeno.

Las dos semireacciones son:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

siendo la reacción global:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

8.2.4. Electrólisis de sulfato de cobre con electrodos de cobre

En las anteriores células electrolíticas los electrodos son inertes, ahora los electrodos son de cobre y por este motivo hay que tener en cuenta que hay una especie más presente en la célula: cationes de cobre Cu^{2+}, metal cobre, aniones sulfato SO_4^{2-} y agua.

En el cátodo pueden ser reducidos los aniones de cobre, el cobre metal y las moléculas de agua, el cobre metálico ya está en su estado más reducido posible, por tanto debe despejarse la duda entre los cationes cobre y el agua:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad +0,34$$
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad -0,83$$

es evidente que es más fácil reducir los iones de cobre, de manera que en el cátodo se deposita cobre metálico con la disminución de los cationes de cobre en la disolución.

Las especies que pueden oxidarse en el ánodo son los iones sulfato, el metal cobre y las moléculas de agua, el sulfato se descarta por las razones dadas en secciones anteriores y se consulta la serie redox:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad +1,23$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad +0,34$$

como se trata de una oxidación se invierten las reacciones:

$$\begin{array}{lll} Cu & \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- & -0,34 \\ 2H_2O & \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- & -1,23 \end{array}$$

al ser el potencial de oxidación del cobre menor que el del agua, es más fácil oxidar al cobre metal que al agua, de esa manera aumenta la concentración de iones de cobre en la disolución.

El resultado final es que las concentraciones de sulfato y de cationes cobre permanecen constantes, mientras que el cobre metálico del ánodo se consume y se deposita en el cátodo.

Resumiendo los tres casos de electrólisis se obtiene que en el cátodo se reducen los iones positivos, en el caso de las sales fundidas se obtiene el metal correspondiente (aluminio, sodio, magnesio) y en las disoluciones acuosas se obtiene generalmente hidrógeno, sin embargo debido a la alta energía de activación necesaria para reducir el agua, se obtiene también los metales plomo, estaño, níquel, cobre, plata, oro. En el ánodo se oxidan los iones negativos o el metal anódico si los electrodos no son inertes, y en las disoluciones acuosas se obtiene oxígeno en el cátodo cuando se utilizan electrodos inertes como platino y si son de carbón se obtiene, además de oxígeno, dióxido de carbono.

8.2.5. Aspectos cuantitativos de la electrólisis

En el siglo XIX Faraday desarrolló las leyes que gobiernan los procesos de electrólisis antes de que se conociera la naturaleza eléctrica de la materia que se resumen en:

1. el paso de la misma cantidad de electricidad a través de una célula produce siempre la misma cantidad de transformación química para una reacción dada, la masa depositada o liberada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pase por él.

2. se han de emplear 96485 culombios de corriente eléctrica para depositar o liberar un mol de una sustancia que capte o ceda un electrón durante la reacción de la célula, si para ello necesita captar o ceder dos electrones la cantidad de corriente sería el doble, etc.

Actualmente dado que se conoce la naturaleza eléctrica de la materia, siendo el valor de la carga elemental correspondiente al electrón de $1,602176 \cdot 10^{-19}\ C$, cuando se deposite o fije un mol de sustancia en la célula es porque ha captado 1 mol de electrones lo que supone una carga eléctrica de $6,022142 \cdot 10^{23}$ electrones multiplicada por la carga elemental, resultando el valor obtenido experimentalmente por Faraday de 96485 culombios.

Ejemplo 2 [1] *En un electrodo se verifica la semirreacción $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al(s)$. ¿cuántos gramos de aluminio pueden obtenerse mediante 0,69 faraday?*

La ecuación que representa la semirreación de reducción que ocurre en el cátodo produce 1mol de aluminio cuando ha circulado una carga eléctrica

[1] estos ejercicios son enunciados sin resolver del libro de problemas de química de Sienko.

de 3 faradays, ya que para reducir un mol de aluminio es necesario que circulen 3 moles de electrones por la célula electrolítica. Del anterior razonamiento se deduce que se han depositado 0,23 moles de aluminio en el cátodo, cantidad que multiplicada por su masa molar de 27 da como resultado una masa de 6,2 g.

Ejemplo 3 *Una célula galvánica en la que tiene lugar la reacción total* $Zn(s) + 2MnO_2 \rightarrow ZnMn_2O_4(s)$ *ha funcionado durante 9,63 horas entregando 1,86* μA. *¿Cuántos gramos de* MnO_2 *se habrán consumido?*

En primer lugar se calcula la carga que ha circulado por la célula que es de $9{,}63 \cdot 3600 \cdot 1{,}86 \cdot 10^{-6} = 0{,}0645$ *C, expresada en faradays* $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ *F. En segundo lugar se escribe la semirreacción que ocurre en el cátodo donde se reduce el manganeso (pasa de +4 a +3),* $2MnO_2 + 2e^- \rightarrow Mn_2O_4^{2-}$ *que informa que por cada 2 moles consumidos del óxido hacen falta 2 F. Por lo tanto se consumen* $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ *moles de óxido, que equivalen a una masa de* $5,82 \cdot 10^{-5}$ *g ya que su masa formular es 87.*

8.3. Procesos redox espontáneos

Las reacciones de electrólisis son procesos no espontáneos a temperatura ambiente, sin embargo existe la posibilidad de realizar un montaje de manera que al unir un medio reductor con otro oxidante mediante un conductor fluya de manera espontánea la corriente, es el caso de las pilas, acumuladores, o células galvánicas, donde las reacciones se dan de manera espontánea.

Se hace una disolución de sulfato de cinc en la que se introduce una lámina de cinc y otra disolución de sulfato de cobre con una lámina de cobre en su interior; a continuación se unen las dos láminas con un conductor y se separan las dos disoluciones con una pared porosa (deja pasar los iones pero evita la difusión de los mismos). Se consulta la tabla de potenciales:

$$\begin{array}{lll} Cu^{2+} + 2e^- & \rightarrow Cu & +0,34 \\ Zn^{2+} + 2e^- & \rightarrow Zn & -0,76 \end{array}$$

es más fácil reducir los cationes de cobre que los de cinc, en el cátodo de la célula los cationes de cobre se reducen cogiendo electrones, que provienen de la oxidación del electrodo de cinc, el ánodo de la célula, incorporando cationes de cinc a la disolución. Así se consigue crear una corriente de electrones desde la lámina de cinc a la de cobre, según la siguiente reacción global con la que se se obtiene una pila de 1,10 voltios por simple suma de los potenciales de reducción y de oxidación correpsondientes:

$$\begin{array}{rll} Cu^{2+} + 2e^- & \rightarrow Cu & +0,34 \\ Zn & \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- & +0,76 \\ Cu^{2+} + Zn & \rightarrow Cu + Zn^{2+} & +1,10 \end{array}$$

Pero ¿qué ha pasado en ambas disoluciones?, en la de cinc, se consume la lámina de cinc aumentando la concentración de cationes de cinc y la concentración de sulfato permanece constante, existe un desequilibrio entre la concentración de cationes y de aniones; en la disolución de cobre, aumenta el cobre

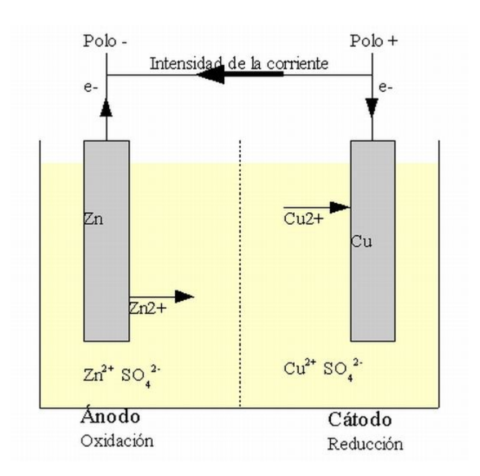


Figura 8.2: Esquema de célula galvánica o pila.

en la lámina por disminución de sus cationes, siendo la concentración de estos últimos inferior a la de sulfato. Los dos desequilibrios entre cationes y aniones en ambas disoluciones son neutralizados con el paso de los aniones de sulfato de la disolución de cobre a la de cinc a través de la pared porosa (en otros casos se utiliza un puente salino).

Todo este proceso puede resumirse con el siguiente esquema:

	célula galvánica					
salen e^-	ánodo Zn	$Zn^{2+}(ac)$	pared porosa	$Cu^{2+}(ac)$	cátodo de Cu	entran e^-
	se consume Zn	$\nearrow$		$\hookrightarrow$	se deposita Cu	
polo -	pila					polo +

El ánodo de la célula cede electrones al circuito externo y el cátodo de la célula capta electrones del circuito externo, por este motivo el conjunto se comporta como una pila o batería o fuente de alimentación cuyo cátodo se corresponde con el ánodo de la célula y su ánodo con el cátodo de la célula.

Esta pila se representa mediante el llamado diagrama de célula en el que se escribe a la izquierda el ánodo y a la derecha el cátodo de la célula:

$$Zn(s)|Zn^{2+}(ac)||Cu^{2+}(ac)|Cu(s)$$

circulando los electrones en el circuito externo de izquierda a derecha, y donde $|$ representa la existencia de una interfase (sólido-acuoso) y $||$ la pared porosa o puente salino.

El potencial de una pila así formada es igual a la suma de los potenciales de reducción y de oxidación correspondientes a las dos semirreacciones y que

vienen dados por la tabla (8.1)

$$E = E_{reduccion} + E_{oxidacion}$$

Ejemplo 4 *Calcula el potencial de una pila que se construye con las interfases Pb^{2+}/Pb y Fe^{2+}/Fe*

Consultada la tabla de potenciales de reducción se obtiene que los cationes de plomo se reducen con más facilidad que los de hierro por lo que la interfase de plomo constituirá el cátodo de la célula y la interfase de hierro el ánodo de la misma:

ánodo	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	*oxidación*	$E_{oxi} = +0,44\ V$
cátodo	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	*reducción*	$E_{red} = -0,13\ V$

obteniéndose una pila de 0,31 V en la que el hierro es el cátodo y el plomo el ánodo de la pila. En el caso de que deban ajustarse las semireacciones multiplicando por cualquier factor, el potencial sigue teniendo el mismo valor, es decir no se multiplica.

8.3.1. Células primarias

Este tipo de pilas son aquellas que la reacción solo se produce una vez y se agotan y desechan, como ejemplos tenemos la pila de Leclanché o seca, mejoradas por las alcalinas y las de mercurio.

La pila seca tiene un ánodo de cinc que actúa como recipiente, el cátodo es una barra de grafito rodeada de MnO_2, siendo el espacio entre los electrodos rellenado por una pasta húmeda de cloruro de amonio y cloruro de cinc.

En el ánodo se produce la oxidación del cinc y su progresivo consumo $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ y en el cátodo el manganeso se reduce (de índice de oxidación IV a III) según la siguiente reacción $MnO_2 + NH_4^+ \rightarrow MnO(OH) + NH_3$. El gas amoníaco forma con los cationes de cinc un ión complejo $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

En el caso de las alcalinas el ánodo es una barra de cinc y el cátodo es de MnO_2 y el electrólito es un gel espeso de hidróxido de potasio KOH, siendo el recipiente acero (en la disolución deben aparecer iones óxido e iones potasio además de los de cinc). Estas pilas suelen tener un potencial de 1,5 V.

En las pilas de mercurio el ánodo es una amalgama (aleación con mercurio) de cinc y mercurio, el cátodo es una pasta de carbono y óxido de mercurio HgO, y el electrólito es una pasta de hidróxido de potasio KOH y óxido de cinc ZnO todo ello contenido en una cápsula de acero. Las reacciones, en el orden ánodo, cátodo y global son:

$$\begin{aligned} Zn(amalgama) + 2OH^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^- &\ \text{ánodo} \\ HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^- &\ \text{cátodo} \\ Zn(amalgama) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l) &\ \text{global} \end{aligned}$$

como puede verse no varía la concentración de iones del electrólito, lo que permite que el potencial de la pila sea prácticamente constante durante toda su actividad (1,34 V).

8.3.2. Pilas secundarias

Son aquellas que pueden recargarse por medio de una corriente eléctrica, las más conocidas son los acumuladores de plomo. El ánodo es rejilla de una aleación de plomo rellena con plomo esponjoso finamente dividido y el cátodo es también una rejilla de una aleación de plomo rellenada con óxido de plomo (IV), PbO_2, siendo el electrólito una disolución de ácido sulfúrico del 38 % en masa. Está claro que el plomo se oxidará a plomo (II) y el catión plomo (IV) se reducirá a plomo (II), siendo la primera rejilla el ánodo y la segunda rejilla el cátodo. En ambos casos el ión sulfato se combina con el ión plomo (II) formando el sulfato de plomo (II), siendo las reacciones en el ánodo, cátodo y global:

$$Pb(s) + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \text{ ánodo}$$
$$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \text{ cátodo}$$
$$Pb(s) + PbO_2(s) + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \text{ global}$$

los acumuladores suelen tener un potencial de 2 V, y cuando se desea un potencial superior se conforman en serie tres o seis pilas. Cuando se recargan estas baterías debe tenerse cuidado de no hacerlo rápidamente ya que puede favorecerse la electrólisis del agua con la formación de hidrógeno y oxígeno y posterior riesgo de explosión.

Los acumuladores de plomo son de aplicación en los vehículos a motor pero cuando se desean acumuladores de un tamaño menor se debe recurrir a las baterías de níquel-cadmio, en las que el ánodo es de cadmio y el cátodo una parrilla metálica que contiene $NiO(OH)$ y el electrólito es KOH, siendo las reacciones de descarga (hacia la derecha) y carga (hacia la izquierda) en el ánodo, cátodo y global:

$$Cd(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2e^- \text{ ánodo}$$
$$NiO(OH)(s) + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^- \text{ cátodo}$$
$$Cd(s) + NiO(OH)(s) + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s) \text{ global}$$

al estar todos los reactivos y productos en estado sólido la concentración del electrólito permanece constante y el voltaje permanece prácticamente constante, 1,35 V.

8.4. Relación entre el potencial de una pila y la energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs está relacionada con el trabajo máximo que puede realizar un proceso relativo a una reacción química. Cuando en dicha reacción química se produce un proceso redox cabe hablar de un trabajo eléctrico, este trabajo cuando es negativo es hecho por el propio sistema y la reacción es espontánea. El trabajo eléctrico viene dado por el producto cambiado de signo de la carga transportada y el potencial eléctrico creado:

$$W_{max} = -qV \qquad (8.1)$$

en un proceso electrolítico la carga se obtiene de multiplicar el número de moles por el faraday F:

$$q = nF \tag{8.2}$$

de estas dos últimas expresiones se obtiene el trabajo máximo de una pila, identificando el potencial eléctrico por E^o:

$$W_{max} = -nFE^o \tag{8.3}$$

y como desde el punto de vista termodinámico el trabajo hecho por un sistema material coincide con la energía libre de Gibbs se tiene que:

$$\Delta G^o = -nFE^o \tag{8.4}$$

una expresión válida en condiciones estándar.

Ejemplo 5 *Calcula la energía libre del proceso dado en la pila del ejercicio (4).*

En dicha reacción se producen dos moles de electrones y de la apliación de la ecuación (8.4) se obtiene:

$$\Delta G^o = -2 \cdot 96485 \cdot 0,31 = 59820,7\ kJ$$

una reacción espontánea.

La producción de corriente eléctrica de una pila termina cuando la reacción llega a su euilibrio, en ese punto la energía libre de Gibbs es nula, lo que permite relacionar el potencial estándar de una pila con la constante de equilibrio en condiciones estándar. Baste recordar la expresión (6.3) de la que se deduce:

$$\begin{aligned}
\Delta G &= RT\frac{Q}{K} \\
\Delta G &= -RT\ln K + RT\ln Q \\
\Delta G &= \Delta G^o + RT\ln Q \\
-nFE &= -nFE^o + RT\ln Q \\
E &= E^o - \frac{RT}{nF}\ln Q
\end{aligned} \tag{8.5}$$

siendo esta ultima la ecuación de Nernst donde la constante de equilibrio se refiere a las concentraciones. Cuando las concentraciones llegan al equilibrio se cumple que E es cero y el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio:

$$E^o = \frac{RT}{nF}\ln K \tag{8.6}$$

una ecuación que permite calcular constantes de equilibrio de un proceso redox si se conoce el potencial estándar de la pila.

Ejemplo 6 *Calcula la constante de equilibrio del proceso dado en la pila del ejercicio (4).*

De la ecuación (8.4) se obtiene dicho valor:

$$K = e^{\dfrac{E^o nF}{RT}} = 24,43$$

una reacción desplazada hacia los productos.

8.5. Ejercicios

1. Indica cuales de las siguientes reacciones (sin ajustar) son de tipo redox: a) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, b) $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$ y c) $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$.

2. Indica el estado de oxidación de cada átomo de las siguientes especies químicas: NO_2^-, HIO_3, N_2O_3, HCO_3^-, ClO_4^-.

3. Clasifica las siguientes semirreacciones como oxidación o reducción: a) $Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}$, b) $Fe^{3+}(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac)$, c) $Cl_2(g) \rightarrow ClO_3^-$, d) $OH^-(ac) \rightarrow O_2(g)$, e) $NO_3^-(ac) \rightarrow NO(g)$.

4. Identifica en cada una de las siguientes reacciones la especie oxidada, la especie reducida, el agente oxidante y el agente reductor: a) $Fe^{3+}(ac) + I^-(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + I_2(s)$, b) $ClO_3^-(ac) + S^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(ac) + S(s) + OH^-(ac)$, c) $Cr_2O_3(s) + Al(s) \rightarrow Cr(s) + Al_2O_3(s)$.

5. Ajusta las siguientes reacciones en disolución básica: a) $MnO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + ClO^-(ac)$, b) $NO_2^-(ac) + Br_2(l) \rightarrow NO_3^-(ac) + Br^-(ac)$

6. Ajusta las siguientes reacciones: a) en medio básico $ClO^-(ac) + CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow CrO_4^{2-}(ac) + Cl^-(ac)$, b) $Bi(s) + HNO_3(ac) \rightarrow Bi_2O_5(s) + NO(g) + H_2O(l)$, c) en medio ácido $H_2O_2(ac) + Fe^{2+} \rightarrow H_2O(l) + Fe^{3+}(ac)$, d) $FeSO_4(ac) + KMnO_4(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3(ac) + K_2SO_4(ac) + MnSO_4(ac) + H_2O(l)$.

7. Ordena los siguientes elementos de acuerdo a su carácter reductor consultando la tabla de potenciales de reducción: a) Cu, Zn, Cr, Fe; b) Li, Na, K, Mg.

8. Para las siguientes parejas, determina quién reducirá a quién en condiciones normales consultando la tabla de potenciales de reducción: a) K^+/K y Na^+/Na, b) Cl_2/Cl^- y Br_2/Br^-.

9. El potencial de oxidación del cinc es +0,76V en $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$: a) ¿cual será E^o de reducción para $Zn^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$?, b) ¿cual será el potencial E^o para la reacción $Zn(s) + 2H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$?, c) ¿y para la reacción inversa?, d) ¿en qué sentido será espontánea?.

10. Ajusta la siguiente reacción y calcula su E^o $Zn(s) + Cl_2(g) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + Cl^-(ac)$ si $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$ y $E^o(Cl_2/Cl^-) = 1,36V$.

11. Ordena las siguientes especies de acuerdo con su fuerza como agentes oxidantes: Cu^{2+} , MnO_4^-, Br_2 y Zn^{2+}.

12. ¿Cuales de las siguientes especies se reducirán por acción del ión Fe^{2+}?: Ag^+, Cr^{3+}, Zn^{2+}, I_2, Br_2 y MnO_4^-.

13. Calcula el potencial normal de la reacción $Fe^{2+}(ac) + H_2(g) \rightarrow Fe(s) + 2H^+(ac)$, ¿es espontánea la reacción directa? ($E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$).

14. Determina cual es la reacción espontánea cuando se combinen las dos semirreacciones siguientes Fe^{3+}/Fe^{2+} y MnO_4^-/Mn^{2+} y calcula el potencial de la célula previa consulta de la tabla de potenciales de reducción.

15. Calcula el potencial de una pila galvánica que utiliza como sistema rédox Cr^{3+}/Cr y Ni^{2+}/Ni si en condiciones $E^o(Cr^{3+}/Cr) = -0,74V$ y $E^o(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$

16. En un electrodo tiene lugar la semireacción $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$. ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,0205 A para obtener 6,93 g de hierro?

17. En la célula de Daniell la reacción global es $Zn(s) + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu(s)$. Si en una reacción se producen 865 C, ¿qué masa de zinc se disuelve en el proceso?

8.6. PAU: Problemas y cuestiones

Problemas

1. En medio ácido, la reacción entre los iones de permanganato, MnO_4^-, y los iones sulfito, SO_3^{2-}, produce iones Mn^{2+} e iones SO_4^{2-}.

    a) Identifique la especie que se reduce y la que se oxida.

    b) Identifique la especie oxidante y la especie reductora.

    c) Ajuste la reacción iónica global.

    d) En el laboratorio, se dispone de 150 mL de una disolución de SO_3^{2-} de concentración desconocida. Calcule la concentración de SO_3^{2-} en dicha disolución si para conseguir la transformación completa de los iones SO_3^{2-} a SO_4^{2-} fue necesario añadir 24,5 mL de una disolución 0,125 M de MnO_4^-.

2. Al tratar el dióxido de manganeso (MnO_2) con ácido clorhídrico, se obtiene cloruro de manganeso (II), cloro gas y agua.

    a) Escriba e iguale la reacción molecular del proceso, indicando el agente oxidante y el reductor.

    b) Deteremine el volumen de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g/mL y riqueza de 36 %, necesario para obtener 500 mL de cloro gas a 5 atm de presión y 25°C.

    Datos: masas atómicas: H=1; Cl=35,5. R=0,082 atm·L/mol·K.

3. El metal cinc, reacciona con nitrato de potasio en presencia del ácido sulfúrico, dando sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de cinc y agua, según la reacción:

$$Zn + KNO_3 + H_2SO_4 \Leftrightarrow (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + ZnSO_4 + H_2O$$

    a) Ajuste la reacción dada.

    b) ¿Cuántos gramos de cinc reaccionan con 45,45 g de nitrato de potasio?

    c) Indique qué compuesto actúa como reductor y cual es la variación de electrones que se intercambian en el proceso.

    Datos: masas atómicas: N=14; O=16; K=39; Zn=65,3.

4. Por acción de los iones permanganato, MnO_4^-, sobre los iones Fe^{2+}, en medio ácido, se producen iones Mn^{2+} e iones Fe^{3+}.

    a) Identifique la especie que se reduce y la que se oxida indicando los números de oxidación de cada una de las especies.

    b) Ajuste la reacción iónica global.

c) Se dispone de 125 mL de una disolución $FeCl_2$ de concentración desconocida. Para conseguir la transformación de todos los iones Fe^{2+} en Fe^{3+} fue necesario añadir 16,5 mL de una disolución 0,32 M de MnO_4^-. ¿Cual es la concentración de $FeCl_2$ e la disolución valorada?.

5. El metaL zinc, reacciona con nitrato potásico en presencia del ácido sulfúrico, dando sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de zinc y agua, según la reacción:

$$Zn + KNO_3 + H_2SO_4 \Leftrightarrow (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + ZnSO_4 + H_2O$$

a) Ajuste la reacción dada.
b) Cuántos gramos de zinc reaccionan con 45'45 gramos de nitrato potásico.
c) Indique qué compuesto actúa como reductor y cual es la variación de electrones que se intercambian en el proceso.

Datos: Masas atómicas. $N : 14; O : 16; K : 39; Zn = 65'3$.

6. La siguiente reacción (no ajustada) se lleva a cabo en medio ácido:

$$MnO_2 + As_2O_3 + HCl \rightarrow MnCl_2 + As_2O_5 + H_2O$$

Contestar justificando la respuesta:

a) ¿Cual es el compuesto oxidante y cual el reductor?
b) Ajustar estequiométricamente la reacción en forma molecular.
c) ¿Cuántos mL de HCl de densidad 1'18 g/mL y riqueza 35 % (en peso) se necesitarán para poder obtener 115 g de pentóxido de arsénico As_2O_5.

Datos.- Masas atómicas: H:1; Cl:35'5; O=16; Mn:54'9; As:74'9.

7. Si tenemos la reacción (no ajustada): $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$

a) Razona cual es la especie oxidante y cual la reductora.
b) Ajusta la reacción molecular.
c) Calcula los gramos de sulfato de hierro (II) que reaccionarán con 50 ml de una disolución acuosa que contiene 1 g de dicromato potásico.

Datos: masas atómicas Cr:52; O:16; K:39; Fe:56; S:32; H:1.

8. El dicromato de potasio en disolución acuosa, acidificada con ácido clorhídrico, reacciona con cloruro de hierro (II) según la reacción siguiente (no ajustada):

$$FeCl_2(ac) + K_2Cr_2O_7(ac) \rightarrow FeCl_3(ac) + CrCl_3(ac) + KCl(ac) + H_2O(l)$$

En un recipiente adecuado se colocan 3,172 g de cloruro de hiserro(II), 80 ml de dicromato de potasio 0,06 M, y se añade ácido clorhídrico en cantidad suficiente para que la reacción tenga lugar:

a) Escribir la ecuación ajustada de esta reacción,
b) calcular la masa (en gramos) de cloruro de hierro(III) que se obtendrá.

Datos: Masas atómicas: Cl:35,5; Fe:55,9.

9. En presencia de ácido clorhídrico, el clorato de potasio oxida al cloruro de hierro (II), pasando este a cloruro de hierro (III) y formándose además cloruro de potasio y agua de acuerdo a la reacción (no ajustada):

$$KClO_3(ac) + FeCl_2(ac) + HCl(ac) \rightarrow KCl(ac) + FeCl_3(ac) + H_2O(l)$$

a) escribe la ecuación ajustada de esta reacción,
b) calcula los gramos de cloruro de potasio que se pueden obtener por reacción entre 25 ml de disolución 0'15M de clorato de potasio con 1 g de cloruro de hierro (II) en medio ácido.

Masas atómicas: H:1, O:16, Cl:35'5, K:39'1, Fe:55'8.

10. En medio ácido, la reacción entre los iones dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, y los iones yoduro, I^-, origina iones Cr^{3-}, yodo molecular, I_2 y agua.

a) Identificar la especie que se oxida y la que se reduce indicando los números de oxidación de los átomos que se oxidan o se reducen.
b) Ajustar la reacción iónica global.
c) Calcular los gramos de yodo molecular que produciría la reacción de 25 mL de una disolución 0,145 M de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$, con un exceso de yoduro.
Datos.- Masas atómicas: I: 127.

11. El sulfato de cobre $CuSO_4$ se utilizaba hace años como aditivo en piscinas para eliminar algas. Este compuesto puede prepararse tratando el cobre metálico con ácido sulfúrico en caliente, según la reacción (no ajustada):

$$Cu(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CUSO_4(ac) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

a) Ajusta la reacción en forma molecular.
b) Calcula los mL de ácido sulfúrico de densidad 1,98 g/mL y riqueza 95 % (en peso) necesarios para reaccionar con 10 g de cobre metálico.

Datos: masas atómicas H:1; O:16; Cu:63,5; S:32.

12. El análisis químico del agua oxigenada (peróxido de hidrógeno), se realiza disolviendo la muestra en ácido sulfúrico diluido y valorando con una disolución de permanganato potásico, según la siguiente reacción no ajustada:

$$H_2SO_4(ac.)+KMnO_4(ac.)+H_2O_2(ac.) \rightarrow MnSO_4(ac.)+O_2(g)+K_2SO_4(ac.)+H_2O(l)$$

A una muestra de 25 mL de agua oxigenada se le añaden 10 mL de ácido sulfúrico diluido y se valora con permanganato potásico 0,02 M, gastándose 25 mL de esta disolución.

a) Escribe la ecuación ajustada de esta reacción. (0,6)

b) Calcula la molaridad de la disolución de agua oxigenada. (0,6)

c) ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 0 oC y 1 atm de presión, produce la reacción? (0,8)

DATOS: R = 0,082 atm·L·K-1·mol-1

13. Se quieren oxidar 2,00 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) con una disolución 0,12 M de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido sulfúrico de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:

$$Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + K_2SO_4$$

Se pide:

a) Ajustar la reacción redox que tiene lugar. (0,8)

b) El volumen de disolución de ${}_2Cr_2O_7$ necesario para la oxidación completa del sulfito de sodio. (9,6)

c) Los gramos de K_2SO_4 que se obtienen. (0,6)

Datos: Masas moleculares Na_2SO_3: 126 ; $K_2CR_2O_7$: 294 ; K_2SO_4: 174.

14. Una manera de obtener $Cl_2(g)$ a escala de laboratorio es tratar el $MnO_2(s)$ con $HCl(ac)$. Se obtienen como resultado de esta reacción cloro, agua y $MnCl_2(s)$. Se pide:

a) Escribir la reacción redox debidamente ajustada. (0,6 puntos)

b) La cantidad de MnO_2 y HCl (en gramos) necesaria para obtener 6 L de cloro medidos a 1 atmósfera y 0ºC. (0,6 puntos)

c) El volumen de disolución acuosa 12 M de HCl que se necesita para realizar la operación anterior, supuesto un rendimiento del 90 %. (0,8 puntos)

Datos: R=0,082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; Masas atómicas: H: 1; O: 16; Cl: 35,5; Mn: 54,9.

15. En medio ácido, el ión clorato ClO_3^-, oxida la hierro (II) de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:

$$ClO_3^-(ac) + Fe^{2+}(ac) + H^+(ac) \rightarrow Cl^-(ac) + Fe^{3+}(ac) + H_2O(l)$$

a) Escribe y ajusta la correspodiente reacción. (0,6 puntos)

b) Determina el volumen de una disolución de clorato de potasio ($KClO_3$) 0,6 M necesario para oxidar 100 g de cloruro de hierro (II) ($FeCl_2$) cuya pureza es del 90 % en peso. (1,4 puntos)

Datos: Masas atómicas: Fe = 55,8 ; O = 16 ; Cl = 35,5 ; K = 39,1.

Cuestiones

1. Explica razonadamente:

a) si los metales cobre y manganeso reaccionarán con ácido clorhídrico 1M y en caso afirmativo escriba la correspondiente reacción redox.

b) lo que ocurrirá si a una disolución de sulfato de manganeso (II) le añadimos limaduras de cobre.

c) lo que ocurrirá si a una disolución de sulfato de manganeso (II) le añadimos granalla de cinc.

Datos: $E^o(Mn^{2+}/Mn) = -1,18V$ $E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V$ $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

2. De las siguientes especies químicas Cl_2, Br_2, I_2, Cl^-, Br^- y I^-:

a) ¿Cual es el oxidante más fuerte? ¿cual se oxida con más facilidad? ¿cual es el reductor más fuerte?

b) ¿Son estables las disoluciones acuosas de cloruro de sodio y yoduro de potasio en contacto con el aire?

Datos: $E^o(Cl_2/Cl^-) = +1,36V$ $E^o(Br_2/Br^- = +1,07V$ $E^o(I_2/I^- = +0,53V$ $E^o(O_2/H_2O = +0,82V(pH = 7)$

3. Dadas las siguientes reaciones:

a) $ZnS(s) + HNO_3(concentrado) \rightarrow ZnSO_4(ac) + NO_2(g) + H_2O(l)$

b) $HCrO_4^-(ac) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O$

c) $KMnO_4(ac) + HCl(ac) \rightarrow Cl_2(g) + MnCl_2(ac) + KCl(ac)$

d) $CaCO_3(s) + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$

1) Indica cuales corresponden a procesos redox, justificando la respuesta en cada caso en base a la variación del número de oxidación de los correspondientes elementos.

2) Ajusta las reacciones que correspondan a procesos redox.

4. Uno de los contaminantes atmosféricos que pueden contribuir a la destrucción del ozono es el monóxido de nitrógeno: $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$. ¿Puede esta reacción clasificarse como redox? Si es así qué especie es el oxidante y cual el reductor e indique los cambios de los estados de oxidación de los átomos.

5. Sabiendo que los potenciales normales de reducción de los metales potasio, cadmio y plata valen:

$$E^o(K^+/K) = -2,92$$
$$E^o(Cd^{2+}/Cd) = -0,40$$
$$E^o(Ag^+/Ag) = +0,80$$

se desea saber:

a) si dichos metales reaccionan con una disolución 1M de ácido clorhídrico, y

b) en cada caso, qué potencial acompaña al proceso.

6. Se dispone de Pb y Zn metálicos y de dos disoluciones A y B. La disolución A contiene Pb^{2+} 1M y la disolución B contiene Zn^{2+} 1 M. Teniendo en cuenta estos materiales y los que considere necesarios:

   a) Indique esquemáticamente cómo construiría una pila electroquímica.

   b) Indique las reacciones que tienen lugar y calcule el potencial estándar de la pila.

   Datos: potenciales normales de reducción: $E^o(Pb^{2+}/Pb) = -0,13\,V$ $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\,V$.

7. *a)* Indica si se produce alguna reacción al añadir un trozo de Zn metálico a una disolución acuosa de $Pb(NO_3)_2$ 1 M.

   b) ¿Se producirá alguna reacción si se añade Ag metálica a una disolución de $PbCl_2$ 1M?
   Datos: potenciales normales de reducción: $Pb^{2+}/Pb = -0,13\ V$; $Zn^{2+}/Zn = -0,76\ V$; $Ag^+/Ag = 0,80\ V$

8. Una pila voltaica consta de un electrodo de magnesio sumergido en una disolución 1M de $Mg(NO_3)_2$y otro electrodo de plata sumergido en una disolución 1M de $AgNO_3$ a 25ºC.

   a) Escribe la semireacción que ocurre en cada electrodo así como la reacción global ajustada.

   b) Indica qué electrodo actúa como ánodo y cual como cátodo y calcula la diferencia de potencial que proporcionará la pila.
   Datos: $E^o(Mg^{2+}/Mg = -2,37\ V$; $E^o(Ag^+/Ag = 0,80\ V$

9. Se prepara una pila voltáica formada por electrodos estándares de Sn^{+2}/Sn y Pb^{2+}/Pb.

   a) escribir la semireacción que ocurre en cada electrodo, y también la reacción global ajsutada.

   b) indicar quién actúa de ánodo y cual de cátodo y calcular la diferencia de potencial que proporcionará la pila.

   Datos: $E^o(Sn^{2+}/Sn) = -0,137\ V$; $E^o(Pb^{2+}/Pb) = -0,125\ V$.

10. Una pila está formada por electrodos estándar de cinc y plata. Responde razonadamente:

    a) ¿qué electrodo será el ánodo y cual el cátodo?

    b) ¿cual será la reacción global de la pila y cual es la f.e.m que suministra?

    Datos: $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0'76V$; $E^o(Ag^+/Ag) = 0'80V$.

11. Se añade $Br_2(l)$ a una disolución que contiene Cl^- y a otra disolución que contiene I^-.

    a) razona si en alguno de los casos se producirá una reacción de oxidación reducción,

b) en caso de producirse, indica que especie química se reduce, cual se oxida y ajusta la reacción correspondiente.
Datos: potenciales de reducción estándar: $E^o(I_2/I^-) = 0,53\,V$; $E^o(Br_2/Br^-) = 1,07\ V$; $E^o(Cl_2/Cl^-) = 1,36\ V$.

12. Se prepara una pila voltáica formada por electrodos de Cu^{2+}/Cu y Ag^+/Ag en condiciones estándar.

    a) Escribir la semirreación que ocurre en cada electrodo, así como la reacción global ajustada.
    b) Indicar cual actúa de ánodo y cual de cátodo y calcular la diferencia de potencial que proporcionará la pila en condiciones estándar.
    Datos.- $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,34\ V$; $E^o(Ag^+/Ag) = 0,80\ V$

13. a) Justificar mediante cálculo la afirmación de que el aumento en la temperatura de la estratosfera está relaciondo con la formación del ozono de acuerdo a la reacción no ajustada: $O_2(g) + O(g) \rightarrow O_3(g)$.
    Datos: $\Delta H^o_f[O_3(g)] = 142,3\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta H^o_f[O(g)] = 247,3\ kJ \cdot mol^{-1}$
    b) Indicar al menos un contaminante atmosférico que destruya el ozono y explicar su forma de actuación. Sugerir una forma para evitar dicho efecto destructivo.

14. Explica brevemente como las emisiones de óxido de nitrógeno están implicadas en la generación de lluvía ácida atendiendo al siguiente esquema:

    a) origen de las emisiones de óxidos del nitrógeno asociados a la actividad humana.
    b) reacciones de formación de óxidos de nitrógeno,
    c) estrategias para reducirlas emisiones de óxidos de nitrógeno asociadas a la actividad humana.

15. Dada la pila, a 298 K:

$$Pt, H_2(1bar)|H^+(1M)||Cu^{2+}(1M)|Cu(s)$$

    indicar si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones:

    a) El potencial estándar de la pila es $E^o = +0,34\ V$.
    b) El electrodo de hidrógeno actúa como cátodo.
    c) El ión cobre Cu^{2+} tiene más tendencia a captar electrones que el protón H^+.
    d) En esta pila, el hidrógeno sufre una oxidación.
    Datos: $E^o(H^+/H_2) = +0,00\ V$; $E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0,34\ V$

16. Responde a las siguientes preguntas, justificando la respuesta:

    a) ¿Se puede guardar una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de plata?

b) ¿Se puede guardar una disolución de cloruro de hierro (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de cobre metálico?

Datos: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0,34\,V; E^o(Ag^+/Ag) = +0,80\,V; E^o(Al^{3+}/Al) = -1,67\ V; E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44\ V; E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,74\ V$

17. Considera las siguientes semirreacciones redox cuyos potenciales estándar se indican:

Semireacción reducción	$E^o(V)$
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(ac)$	+1,36
$I_2(g) + 2e^- \rightarrow 2I^-(ac)$	+0,535
$Pb^{+2}(ac) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,126
$V^{+2}(ac) + 2e^- \rightarrow V(s)$	-1,18

a) Identifica el agente oxidante más fuerte (0,5).

b) Identifica el agente reductor más fuerte (0,5).

c) Señala, justificando la respuesta, la(s) especie(s) que puede(n) ser reducida(s) por el Pb(s). Escribe la(s) ecuación(es) química(s) correspondiete(s) (1).

18. Explica por qué se dice del ozono que es un gas beneficioso (1) pero, al mismo tiempo, también perjudicial para la vida en el planeta Tierra (1).

19. Los potenciales estándar de reducción de los electrodos Zn^{2+}/Zn y Cd^{2+}/Cd son, respectivamente, -0,76 V y -040 V. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones: (0,5 cada apartado)

a) ¿Qué reacción se produce si una disolución acuosa 1M de Cd^{2+} se añade a cinc metálico?

b) ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila formada con estos dos electrodos en condiciones estándar?

c) ¿Qué reacciones se producen en los electrodos de esta pila?

d) ¿Cuál es el ánodo y cuál el cátodo de esta pila?

20. Se dispone en el laboratorio de una disolución de Zn^{2+} (ac) de concentración 1 M a partir de la cual se desea obtener cinc metálico, Zn (s). Responde razonadamente:

a) Si disponemos de hierro y aluminio metálicos, ¿cuál de los dos metales deberemos añadir a la disolución de Zn2+ para obtener cinc metálico? (0,7)

b) Para la reacción mediante la cual se obtuvo cinc metálico en el apartado anterior, indica la especie oxidante y la especie reductora. (0,6)

c) ¿Cuántos gramos de metal utilizado para obtener cinc metálico se necesitarán añadir a 100 mL de la disolución inicial para que la reacción sea completa? (0,7)

Datos: $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V; E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V; E^o(Al^{3+}/Al) = -1,68V$. Masas atómicas: Al: 27 ; Fe: 55,9.

21. Se prepara una pila voltáica formada por electrodos de Al^{3+}/Al y Sn^{2+}/Sn en condiciones estándar.

    a) Escribir la semirreación que ocurre en cada electrodo, así como la reacción global ajustada. (1)

    b) Indicar cual actúa de ánodo y cual de cátodo y calcular la diferencia de potencial que proporcionará la pila. (1)

    Datos.- $E^o(Al^{3+}/Al) = -1,676\ V$; $E^o(Sn^{2+}/Sn) = -0,137\ V$

22. Considerando los metales Zn, Mg, Pb y Fe,

    a) ordénalos de mayor a menor facilidad de oxidación, (1 punto)

    b) ¿cual de estos metales puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+}, pero no el Fe^{2+} a Fe ? (1 punto)

    Justifique las respuestas.

    Datos: $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$; $E^o(Pb^{2+}/Pb) = -0,13V$; $E^o(Mg^{2+}/Mg) = -2,37V$; $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$; $E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$;

23. Se prepara una pila voltaica formada por electrodos de $Ni^{2+}(ac)/Ni(s)$ y $Ag^+(ac)/Ag(s)$ en condiciones estándar.

    a) Escribe la semirreacción que ocurre en cada electrodo así como la reacción global ajustada. (1 punto)

    b) Explica qué electrodo actúa de ánodo y cual de cátodo y calcula la diferencia de potencial que proporcionará la pila. (1 punto)

    Datos: $E^o[Ni^{2+}(ac)/Ni(s)] = -0,23\ V$; $E^o[Ag^+(ac)/Ag(s)] = +0,80\ V$.

Capítulo 9

Química del carbono

9.1. Química del carbono

El 0,08 % de la corteza terrestre contiene carbono, la mitad en forma de carbonatos (principalmente de calcio y de magnesio) y la otra mitad forma la materia viva (agua y compuestos del carbono), carbón e hidrocarburos y en forma de CO_2 en la atmósfera y océanos.

La química orgánica es la química del carbono, mientras que la química inorgánica es la del resto de elementos. La mayoría de los compuestos orgánicos tienen carbono e hidrógeno, por lo que el resto de combinaciones pueden considerarse como derivados de los hidrocarburos por sustitución de los H por otros átomos o grupos de átomos.

Los hidrocarburos se encuentran en la corteza terrestre en el gas natural y petróleo, que se usan directamente como combustibles y como síntesis de otras sustancias.

Las características principales es la presencia de isómeros, sustancias con la misma fórmula empírica pero diferente fórmula estructural; la capacidad del carbono para formar anillos y cadenas , prácticamente de cualquier tamaño.

Es de señalar que tal división en química orgánica e inorgánica es totalmente artificial, pues a partir de sustancias supuestamente inorgánicas se sintetizan otras orgánicas (fotosíntesis de las plantas, respiración de los humanos), y el origen de la vida se cree que se dio en el seno de una atmósfera compuesta originariamente por H_2, H_2O, cianuro de hidrógeno HCN, amoníaco NH_3, y metano CH_4.

9.1.1. Alótropos del carbono

El grafito y el diamante son dos alótropos del carbono y mientras que en el primero los átomos de carbono se organizan en exágonos planos, en el segundo se organizan en tetraedros.

Cuando se queman algunos hidrocarburos como el acetileno, se obtiene agua y carbono, que recibe el nombre de hollín.

El carbón vegetal se obtiene de la calefacción en ausencia de aire de la madera y otras sustancias orgánicas, tiene una estructura esponjosa (baja densidad) y al limpiarlo con agua hirviendo se obtiene el carbón activo, usado en filtros de agua.

La hulla es una mezcla de hidrocarburos con un 60 o 90 % de carbono, junto a oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, aluminio, silicio, que cuando se calienta en ausencia de aire se obtiene el gas de hulla o gas de alumbrado, una mezcla de metano e hidrógeno, líquidos llamados alquitrán de hulla y sólidos que reciben el nombre de coque, un buen reductor para obtener metales y fósforo.

9.1.2. Compuestos inorgánicos del carbono

El monóxido de carbono se obtiene por la combustión del carbono con poco oxígeno. Se obtiene mezclado con gas hidrógeno (gas de síntesis) al hacer pasar vapor de agua sobre carbono al rojo, y de la reacción catalítica del metano con agua $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$, el gas de síntesis es utilizado como combustible.

La estructura de Lewis de esta molécula es $|C = O|$ pero se parece más a la siguiente $|C \equiv \underline{O}|$ ya que cuando reacciona lo hace desplazando los enlaces triples y dando lugar a compuestos de adición como el metanal y el metanol:

$$|C \equiv O| + H_2 \xrightarrow{calor} H_2C = O$$
$$H_2C = O + H_2 \xrightarrow{calor} H_3C - OH$$

El compuesto dióxido de carbono puede obtenerse por descomposición térmica del carbonato de calcio junto al CaO, de la fermentación de la glucosa, de la reacción de ácidos fuertes con los carbonatos.

El disulfuro de carbono se obtiene de la combustión del carbono con azufre $C + 2S \rightarrow CS_2$, siendo su estructura de Lewis $S = C = S$, que es un líquido inflamable y tóxico, disolvente del azufre y del caucho.

El tetracloruro de carbono considerado como derivado del metano se nombra tetracloruro de metano, se obtiene de la oxidación del disulfuro de carbono por gas cloro $CS_2(s) + 3Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$, siendo un disolvente muy utilizado como agente de limpieza aunque es un tóxico peligroso porque atraviesa la piel.

El cianuro de hidrógeno se obtiene de la calefacción catalítica del metano con amoníaco y oxígeno según la reacción: $2CH_4 + 2NH_3 + O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O$, es un líquido incoloro, tóxico y se comporta como un ácido débil, muy usado en la industria de plásticos. Al sustituir el hidrógeno por azufre se obtiene el ión tiocianato SCN^-.

El ión carburo más común es el $^- : C \equiv C :^-$, presente en el carburo de calcio CaC_2 que al reaccionar con agua se obtiene el acetileno (etino) e hidróxido de calcio. El ión carburo es básico en agua. Otros iones carburos diferentes están presentes en la cementita de los aceros o formando abrasivos como el carburo de silicio SiC.

9.1.3. Hidrocarburos

Un hidrocarburo saturado es la combinación de hidrógeno y carbono que contiene enlaces sencillos entre carbonos; y uno insaturado es el que contiene al menos un enlace múltiple entre carbonos.

Los hidrocarburos alifáticos comprenden todos los hidrocarburos salvo los aromáticos. Una serie homóloga es una familia de compuestos con fórmulas moleculares que se obtienen insertando un grupo dado (normalmente $-CH_2-$) en la estructura original.

Alcanos

Hidrocarburos que responden a la formula genérica C_nH_{2n+2}, cuando la cadena supera los cuatro carbonos presentan isómeros estructurales que responden a n-alcanos (una cadena lineal), iso-alcanos (un carbono rodeado de otros tres) y neo-alcanos (un carbono rodeado de cuatro), de esta manera el butano tiene dos isómeros, el pentano tres, el exano cinco, el eptano nueve, el decano setenta y cinco. Además presentan conformaciones que son rotaciones en torno a enlaces sencillos entre carbonos.

Desde el punto de vista reactivo son bastante inertes, ni son bases, ni ácidos, debido todo a la gran estabilidad de los enlaces $C-C$ y $C-H$ que pueden ser rotos al elevar la temperatura. Su oxidación es la reacción más relevante y por ese motivo son buenos combustibles, dando como productos CO_2 y H_2O. Con los halógenos los átomos de hidrógeno son sustituidos por átomos de cloro $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ formando clorometano. Al elevar la temperatura de alcanos de cadena elevada se descomponen en mezcla de alcanos inferiores y otros hidrocarburos como el eteno e hidrógeno, método que recibe el nombre de craqueo.

$$C_4H_{10} \stackrel{calor}{\longrightarrow} CH_2 = CH_2 + C_2H_6$$
$$C_2H_6 \stackrel{calor}{\longrightarrow} CH_2 = CH_2 + H_2$$

Alquenos

Generalmente se obtienen por craqueo de los alcanos superiores, tienen de fórmula general C_nH_{2n} y su doble enlace les confiere su elevada reactividad $H_2C = CH_2 + H_2 \stackrel{calor}{\longrightarrow} H_3C - CH_3$ reacción de adición. Otros ejemplos de reacciones de adición se dan con los halógenos y haluros de hidrógeno, se obtienen dibromoetano y cloroetano:

$$H_2C = CH_2 + Br_2 \stackrel{calor}{\longrightarrow} H_2BrC - CBrH_2$$
$$H_2C = CH_2 + HCl \stackrel{calor}{\longrightarrow} H_3C - CClH_3$$

Reciben el nombre de hidrocarburos insaturados, frente a los saturados que son los alcanos. Sus reacciones típicas son de oxidación (combustibles), se obtienen de la deshidratación (reacción de eliminación) del etanol

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_3O^+ + HSO_4^{2-}$$

La mitad de la producción de eteno (etileno) se destina a la obtención del polímero polieteno (polietileno) mediante una reacción catalítica:

$$n\ H_2C = CH_2 \stackrel{cat}{\longrightarrow} (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Otros alquenos son el propeno (propileno), el buteno que tiene cuatro isómeros. El butadieno $CH_2 = CH - CH = CH_2$ se polimeriza dando lugar al polibutadieno (caucho sintético) siendo el eslabón de la cadena $\cdot(CH_2 - CH = CH - CH_2)\cdot$. El caucho natural es un polímero del 1,1-metilbutadieno (isopreno).

Alquinos

El más representativo es el etino (acetileno) que responde a la fórmula general C_nH_{2n-2}, como ya se ha comentado se obtiene por craqueo del etano $C_2H_6 \stackrel{calor}{\longrightarrow} C_2H_2 + 2H_2$. Es un buen combustible como el resto de hidrocarburos, es muy reactivo con los halógenos, dando reacciones de adición: $HC \equiv CH \stackrel{Cl_2}{\longrightarrow} HClC = CClH \stackrel{calor}{\longrightarrow} HCl_2C - CCl_2H$ como el dicloroeteno y tetratcloroetano.

Al ser hidrocarburos insaturados también dan lugar a reacciones de adición como las anteriores.

Arenos: hidrocarburos aromáticos

Los aromáticos Se obtienen de la calefacción de la hulla y reciben dicho nombre debido a su olor agradable. Actualmente se obtienen de la industria petrolífera mediante el reformado catalítico, proceso en el que se calientan hidrocarburos de 6 a 10 carbonos con hidrógeno, dando lugar primero a cicloalcanos como el ciclohexano para posteriormente obtener el benceno y otros arenos.

El benceno es un líquido incoloro de inferior densidad que el agua e insoluble en ella, arde con llama azulada y deja poco residuo carbonoso. Su fórmula estructural se debe a Kekulé en 1866, un anillo de seis carbonos con tres dobles enlaces deslocalizados.

Unos derivados del benceno se obtienen por sustitución de uno o más hidrógenos por radicales alquilos, tales como el metilbenceno, dimetilbenceno (o-, p- y m-), trimetilbenceno. Otros se obtienen por condensación al unirse varios anillos, cuando son dos anillos se forma el naftaleno, si son tres anillos el antraceno, siete el coroneno, y en número infinito el grafito, en los que la gama de colores se van oscureciendo hasta el negro del grafito.

9.2. Hidrocarburos oxigenados

Puede considerarse que las combinaciones orgánicas que contienen oxígeno derivan de cadenas de hidrocarburos, en las que se sustituyen los hidrógenos por grupos funcionales que contienen oxígeno: alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

Loa alcoholes pueden considerarse como derivados de alcanos por sustitución de un hidrógeno por un grupo hidroxilo $-OH$, excepto su obtención a partir del gas de síntesis $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$, también pueden considerarse derivados del agua:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - CH2OH \text{ etanol}$$
$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - CHOH - CH_3 \text{ 2-propanol}$$

son reacciones de adición, en cualquier caso son lentas aunque a 300ºC y 70 atm se consigue un buen rendimiento.

Si el grupo OH ha sustituido un H de un carbono del extremo de la cadena, constituye un alcohol primario, si el carbono en cuestión está unido a otros dos carbonos el alcohol es secundario, y si lo está a tres carbonos es un alcohol terciario:

```
   H             H
   |             |             |
 —C—OH        —C—OH         —C—OH
   |             |             |
   H
```

Cuando existe dos o tres grupos OH sustituyentes en los alcoholes, se clasifican en dioles y trioles, ejemplos de ellos son el etilenglicol y glicerina cuyas fórmulas y nombres sistemáticos son:

$$CH_2OH - CH_2OH \text{ 1,2-etanodiol}$$
$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH \text{ 1,2,3-propanotriol}$$

Un uso conocido de los alcoholes es como combustibles, reacción de oxidación en la que se obtiene CO_2 y agua.

Cuando dos alcoholes reaccionan entre sí y eliminan agua forman éteres:

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_2O$$

los éteres se nombran considerando las cadenas de hidrocarburos como alquilos y acabado con la palabra éter, el éter obtenido es el dietil éter, o bien haciendo uso del grupo alcoxi, es decir nombrando el alcano de cadena más corta junto al sufijo -oxi y seguido del nombre del alcano de la cadena más larga, de esta manera el éter obtenido también recibe el nombre de etoxietano.

La calefacción catalítica de los alcoholes da lugar a la eliminación del hidrógeno y a nuevas sustancias como los aldehídos y cetonas, las primeras se obtienen si el alcohol calentado es primario y las segundas si el alcohol es secundario:

```
    H                        O
    |                      //
 H—C—OH      ⇌      H—C             + H2
    |                      \
    H                        H
```

el aldehído obtenido es el metanal, que podía haberse obtenido oxidando el alcohol y haber eliminado agua, reacción de eliminación y concretamente de deshidratación.

La oxidación o calefacción catalítica del 2-propanol habría dado lugar a la cetona llamada propanona (vulgarmente acetona) y eliminando agua o hidrógeno respectivamente, deshidrantando o deshidrogenando al alcohol.

Ambas reacciones de formación de aldehídos y cetonas constituyen sendos equilibrios, cambiando las condiciones se cambia el sentido de la reacción, en las que se usan catalizadores como el Ni o Pt.

Si la oxidación de un alcohol se realiza de forma limitada se obtienen aldehídos y cetonas, pero si se realiza en exceso se obtienen ácidos carboxílicos:

$$\mathrm{H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH} + O_2 \rightleftharpoons \mathrm{H-C}\!\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup \mathrm{O}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{smallmatrix} + H_2O$$

este sería el ácido metanoico (fórmico), si la cadena de hidrocarburo fuera el etano y se sustituye un H por un grupo $-OOH$, el ácido sería el etanoico (acético); del propano se obtendría el propanoico (propiónico).

La reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico recibe el nombre de esterificación al obtenerse un éster con desprendimiento de agua como es el caso del etanoato de etilo.

$$H_3C-\mathrm{\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH} + CH_3-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{OH} \rightleftharpoons$$

$$H_2O + CH_3-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{O}-CH_2-CH_3$$

Existen unos ésteres muy característicos que son los glicéridos, ya que se pueden considerar derivados de la glicerina y de ácidos grasos (ácidos carboxílicos con largas cadenas de carbono), llamadas grasas si son sólidos o aceites cuando son líquidos.

Una reacción típica de obtención de alcoholes es la fermentación de azúcares gracias a las levaduras, con desprendimiento de CO_2.

A modo de resumen las combinaciones orgánicas de carbono, hidrógeno y oxígeno dan lugar a alcoholes donde el grupo sustituyente es el $-OH$, aldehídos y cetonas donde el grupo sustituyente es el $=O$ en un carbono primario o secundario respectivamente, éteres que contienen el grupo sustituyente $-O-$, ácidos carboxílicos que contienen sobre el mismo carbono los grupos sustituyentes $=O$ y $-OH$, y ésteres donde los grupos sustituyentes son $=O$ y $-O-R$ donde R es un radical alquilo.

9.3. Combinaciones nitrogenadas

Así como las combinaciones oxigenadas pueden considerarse derivadas de hidrocarburos y agua, los compuestos nitrogenados pueden considerarse derivados de hidrocarburos y amoníaco (azano), componentes de dichos compuestos son las aminas y las amidas.

Las aminas se obtienen al sustituir un hidrógeno del amoníaco por un hidrocarburo, si son sustituidos dos hidrógenos la amina es secundaria y cuando son sustituidos tres se forman aminas terciarias. Las metilaminas tendrían las siguientes fórmulas:

$$\begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad N - H \\ CH_3 \diagup \end{array}$$

metilamina

$$\begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad N - CH_3 \\ CH_3 \diagup \end{array}$$

dimetilamina

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \quad N - CH_3 \\ CH_3 \diagup \end{array}$$

trimetilamina

Las aminas se obtienen de la reacción de los alcoholes con el amoníaco, la mayoría tienen olor desagradable como la putrescina (1,4-diaminopropano)o cadaverina (1,5-diaminopentano). Si el hidrocarburo sustituyente es el benceno se forma el aminobenceno vulgarmente llamada anilina.

Cuando el grupo OH de un ácido carboxílico es sustituido por un grupo $-NH_2$ se forman amidas y se nombran cambiando la terminación -oico por -amida:

$$\begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad C = O \\ NH_2 \diagup \end{array}$$

metanoamida

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \quad C = O \\ NH_2 \diagup \end{array}$$

etanoamida

siendo el grupo amida el factor clave en la estructura de las proteínas y ciertos polímeros:

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ -C- NH_2 \end{array}$$

La obtención en el laboratorio de la urea, carbodiamida, por Whöher en 1828 a partir de la calefacción del cianato de amonio NH_4OCN rompió la idea de que los compuestos orgánicos solamente podían obtenerse a partir de materia viva:

$$NH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - NH_2$$

9.4. Características generales de los compuestos orgánicos

9.4.1. Isomería

Los compuestos con la misma fórmula molecular pueden tener los átomos enlazados de diferente manera, reciben el nombre de isómeros, que puede tener su origen en la cadena, lineal o ramificada, o en la posición, o en la función. Todos estos isómeros estructurales tienen distintas propiedades y son sustancias diferentes.

Aquellos que tienen la misma fórmula molecular con los átomos enlazados igual pero con una distribución espacial distinta reciben el nombre de estereoisómeros; puede deberse a una isomería geométrica, cis- trans- eclipsada alternada; o a una isomería óptica porque pueden desviar de manera diferente la luz polarizada aunque tienen idénticas propiedades físicas y químicas.

9.4.2. Reactividad

La reactividad de un compuestos orgánico se centra en aquellas partes de la molécula que contiene insaturaciones y en los enlaces polarizados o grupos funcionales, por este motivo la reactividad al ser independiente de la molécula en la que se sitúen estos grupos funcionales su estudio se sistematiza en base a una división en grupos funcionales. La mayoría de las moléculas orgánicas tienen muchos enlaces de fuerza parecida y en las reacciones se obtienen productos no deseados.

1. Las energía de enlace $C - C$ y $C - H$ son superiores a la mayor parte de las energía de enlace con otros elementos salvo en $C - O$ y $C - F$

2. Un enlace doble es menos fuerte que dos enlaces sencillos y uno triple es menos fuerte que tres sencillos; los enlaces dobles y triples tienen la tendencia de convertirse en sencillos.

3. La diferencia de EN entre el Cy el H es pequeña, los enlaces del C con los no metales son básicamente covalentes, salvo en $C - F$.

Grupo funcional	nombre	Grupo funcional	nombre
$C = C$	alqueno	$R - CO - NH_2$	amida
$C \equiv C$	alquino	$R - CO - NH - R'$	amida
$R - OH$	alcohol	$R - CO - NR'R''$	amida
$R - O - R'$	éter	$R - NH_2$	amina
$R - COH$	aldehído	$R - NH - R'$	amina
$R - CO - R'$	cetona	$R - NR'R''$	amina
$R - COOH$	ácido carboxílico	$R - C \equiv N$	nitrilo
$R' - COOR$	éster	$R - NO_2$	nitrocompuesto

La distribución de carga polariza los enlaces de las moléculas orgánicas gobernando en gran parte sus reacciones. Hay grupos que aceptan electrones (ácidos de Lewis) y tienden a buscar puntos de la molécula donde la densidad electrónica sea elevada, son denominados reactivos electrófilos, y reactivos nucleófilos aquellos que ceden electrones (bases de Lewis) que buscan las zonas de baja densidad electrónica.

La distribución de carga puede razonarse en base a varios factores entre los que destaca el efecto inductivo, por el que el par de electrones del enlace sencillo sobre un carbono se desplaza hacia el átomo más EN, por lo que el efecto es $-I$ cuando se alejan del carbono creando un dipolo con la parte positiva dirigida al carbono y $+I$ cuando se acercan al carbono, creando un dipolo con la parte negativa cerca del carbono.

Reacciones de adición

Los enlaces múltiples se convierten en sencillos, se dan en los alquenos $C = C$, alquinos $C \equiv C$, carbonilos $C = O$ y nitrilos $C \equiv N$.

Las reacciones de adición en alquenos y alquinos, son todas de adición electrófila porque comienzan por el ataque del electrófilo (H^+, Br^+,...):

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHBr - CH_3$$
$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$
$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$
$$CH \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2 - CHBr_2$$
$$CH \equiv CH + RCOOH \rightarrow CH_2 = CHOOCR$$
$$CH \equiv CH + C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CHOC_2H_5$$

Reacciones de polimerización: en el caso de un alqueno se trata de una autoadición, por ejemplo el eteno se polimeriza formando el polietileno:

$$n(CH_2 = CH_2) \rightarrow (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Reacciones de hidrogenación: es la más simple y consiste en la saturación del doble enlace, normalmente requiere de un catalizador:

$$R - CH = CH - R' + H_2 \overset{Ni}{\rightleftharpoons} R - CH_2 - CH_2 - R'$$
$$RCHO + H_2 \overset{Pt}{\rightleftharpoons} R - CH_2OH$$

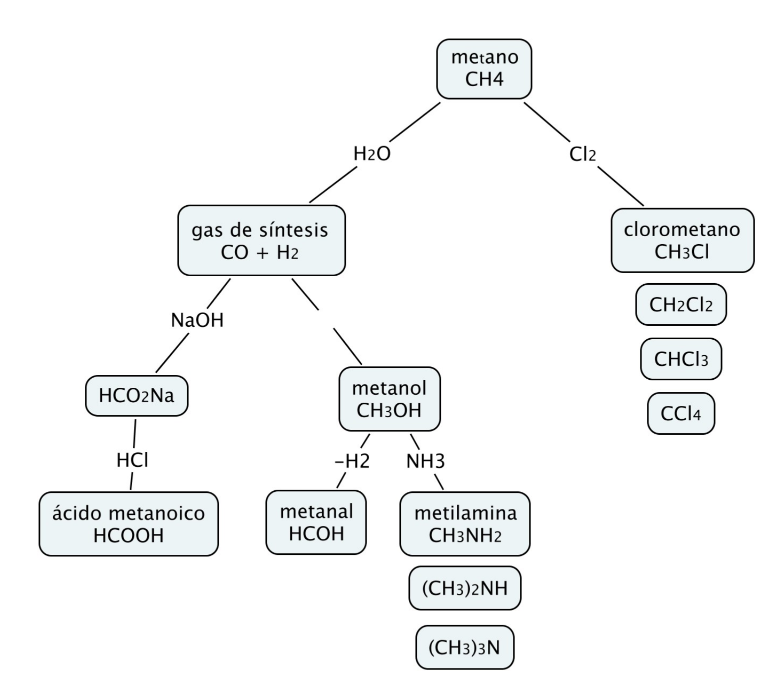


Figura 9.1: Derivados del metano.

Reacciones de eliminación

Son las reacciones inversas a las anteriores y por lo tanto requieren de alguna sustancia que cambie el sentido espontáneo de la reacción:

$$CH_3 - CHI - CH_3 + KOH \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + KI(\downarrow) + 2H_2O$$
$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Reacciones de sustitución

Se sustituye un átomo o grupo atómico de una molécula por otro, este es el caso de los haloalcanos:
$CH_3Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + NaCl.$

Reacciones de ácidos y bases

Los ácidos carboxílicos, alcoholes y acetilenos terminales son ejemplos de sustancias que pueden comportarse como ácidos en ese orden de mayor a menor fuerza.

$$C_2H_5OH + NaOH \rightarrow C_2H_5O^-Na^+ + H_2O$$
$$RCOOH + KOH \rightarrow RCOO^-K^+ + H_2O$$
$$RC \equiv CH + NaOH \rightarrow RC \equiv C^-Na^+ + H_2O$$

Estos ácidos pueden oxidar a algunos metales:

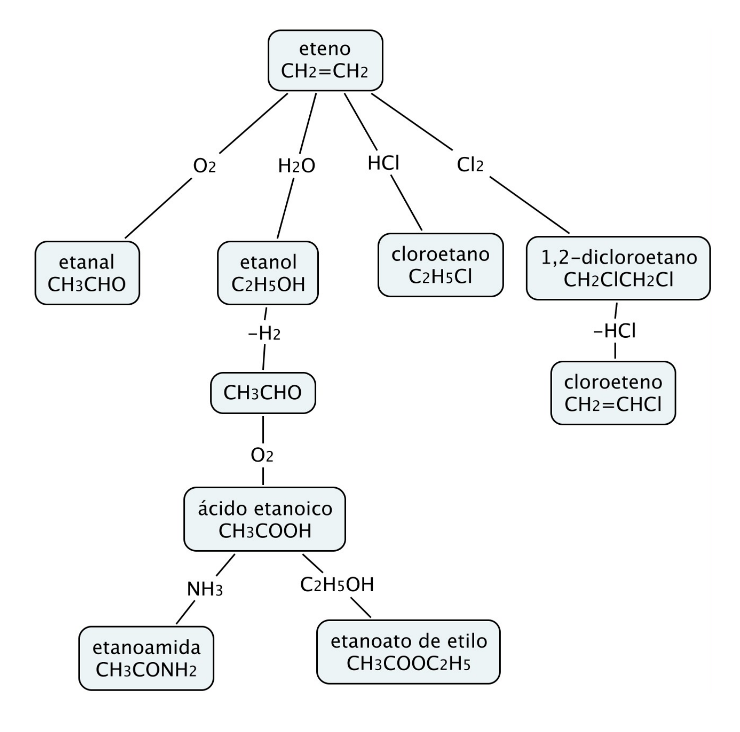


Figura 9.2: Derivados del eteno.

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5O^-Na^+ + 1/2H_2$$

Los alcoholes también tiene un comportamiento de base cuando reaccionan con otros ácidos más fuertes como el clorhídrico y con los ácidos carboxílicos (reacciones de esterificación):

$$CH_3 - COOH + ROH \rightarrow CH_3COOR + H_2O$$

9.5. Polímeros

Los polímeros son sustancias macromolculares que siempre se producen a partir de un gran número de moléculas sencillas, que reciben el nombre de monómeros. Los monómeros pueden ser tanto moléculas orgánicas como inorgánicas y la formación de los polímeros puede ser natural o sintética.

9.5.1. Polímeros sintéticos

Hay dos procesos básicos en la obtención de polímeros sintéticos, uno es por condensación que consiste en la eliminación de una molécula de baja molecularidad como el agua, y el otro por adición que consiste en la rotura del enlace múltiple de moléculas insaturadas.

El polietileno es el ejemplo más sencillo de polímero sintético de adición. El monómero es el eteno y para que se polimerice debe iniciarse con una sustancia que sea un radical libre (derivado de un peróxido), capaz de reaccionar con

clase de enlace	símbolo	sintéticos	naturales
carbono-carbono	$-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	polietileno	caucho
éster	$-\underset{\overset{\Vert}{O}}{C}-O-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	fibras de poliéster	ácidos nucleicos
amida	$-\underset{\overset{\Vert}{O}}{C}-\underset{\overset{\vert}{H}}{N}-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	fibras de poliamida	albúmina
uretano	$-\underset{\overset{\vert}{H}}{N}-C(=O)-O-$	poliuretanos	
éter	$-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-O-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	polímeros de formaldehído	celulosa, almidón

Cuadro 9.1: Clases de polímeros

el eteno rompiendo el doble enlace y quedando una nueva molécula que es un radical libre:

$$R - O \bullet + CH_2 = CH_2 \rightarrow R - O - CH_2 - CH_2 \bullet \quad (9.1)$$

si a esta nueva molécula se van adicionando moléculas de eteno de forma sucesiva se forma una cadena simple o ramificada que da lugar a un polímero, bien un líquido viscoso o un sólido con grados de dureza diferentes ya que depende de los catalizadores implicados en la reación.

Moléculas derivadas del eteno sustituido dan lugar a polímeros de adición carbono-carbono:

- del propeno $CH_2 = CHCH_3$ se obtiene el polipropileno
- del cloroeteno o cloruro de vinilo $CH_2 = CHCl$ el cloruro de polivinilo,
- del propenonitrilo $CH_2 = CHCN$ el poliacrinitrilo,
- del estireno

  $$CH_2 = CH - C_6H_5$$

  el poliestireno,
- del tetrafluoroeteno $CF_2 = CF_2$ el teflón,
- del metacrilato de metilo $CH_2 = C(CH_3) - CO_2CH_3$ el matacritlato de polimetilo.

Cuando se polimeriza el 1,3-butadieno se obtiene el caucho sintético polibutadieno. A partir del 2-cloro-1,3-butadieno se obtiene el caucho de neopreno. En ambos casos se representan de la siguiente manera, respectivamente:

$$\left(CH_2 - CH = CH - CH_2 \right)_n$$

$$\left(CH_2 - \underset{}{\overset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}} - CH = CH_2 \right)_n$$

Como se dijo anteriormente los polímeros de consensación, a diferencia de los de adición que contienen todos los átomos de los monómeros iniciales, eliminan moléculas en la formación de las cadenas.

El nilón es una poliamida preparada a partir de l 1,6-hexanodioico y 1,6-hexanodiamina en condiciones de temperatura y presión determinadas, que elimina una molécula de agua al unirse el grupo hidroxilo del ácido con un hidrógeno del grupo amina, y al tener dos grupos ácido y dos grupos amino en lo extremos de los moléculas iniciales permite que la cadena se desarrolle hasta alcanzar masas moleculares de diez mil gramos por mol. Este polímero puede escribirse de la siguiente manera:

$$\left(NH - CO - (CH_2)_4 - CO - NH - (CH_2)_6 \right)_n$$

El dacrón es un poliéster preparado a partir de 1,2-etanodiol y el ácido 1,4-bencenodicarboxílico que eliminan agua al unirse el grupo hidroxilo del alcohol con el hidrógeno del grupo hidroxilo del ácido.

$$\left(O - CH_2 - CH_2 - O - CO - C_6H_4 - CO \right)_n$$

9.5.2. Polímeros naturales

Los hidratos de carbono o carbohidratos son sintetizados por las plantas a partir del CO_2 y el agua en la fotosíntesis y responden a la fórmula empírica $C_n(H_2O)_n$. Se clasifican en monosacáridos, disacáridos y polisacáridos. Los dos monosacáridos más importantes son la glucosa y la fructosa, el primero es un anillo formado por cinco carbonos y un oxígeno, con cinco grupos hidroxilos. La fructosa es una molécula formada por un anillo de cuatro carbonos y un oxígeno. Según la posición del grupo hidróxilo y del hidrógeno unidos al carbono secundario unido al oxígeno del anillo se froma la $\alpha-$glucosa o la $\beta-$glucosa. El azucar de mesa es un disacarido que se obtiene por la condensación de una molécula de glucosa y otra de fructora, la unión es del tipo éter.

La celulosa y el almidón son dos polímeros de $\beta-$glucosa y $\alpha-$glucosa respectivamente, siendo ambos polímeros del tipo éter. La celulosa reacciona con el ácido nítrico formando un poliéster sintético conocido como la nitrocelulosa, que si se le añade alcanfor se obtiene el celuloide (primer plástico o polímero sintético obtenido en 1869).

Las proteínas son poliamidas de los aminoácidos y se obtienen por condensación, los aminoácidos que dan lugar a las proteínas suelen tener el grupo amina sobre el mismo átomo de carbono que el grupo ácido carboxílico y reciben el nombre de $\alpha-$aminoácidos, existen veinte de ellos de relevancia biológica, el más sencillo es la glicina (gly) cuya fórmula estructural es:

```
      H       O
      |      //
H ─── C ─── C
      |      \
     NH2      OH
```

El ADN, ácido desoxirribonucleico es un ejemplo de ácido nucleico, es un polímero formado a partir de nucleótidos. Un nucleótido se obtiene de la condensación del ácido fosfórico, un azucar (desoxirribosa) y una base nitrogenada. En el ADN sólo se encuentran nucleótidos con cuatro bases nitrogendas diferentes: la adenina, guanina, citosina y timina.

9.6. PAU: Cuestiones

Cuestión 1

1. ¿Por qué se realiza el craking y reforming en las refinerías de petróleo?
2. Entre el etanol y el etanal hay una diferencia de 58 K en sus puntos de ebullición. Justifica el motivo.
3. ¿Por qué se utiliza la glicerina en las cremas dermatológicas?

Cuestión 2

1. Indica las diferencias entre el gas del alumbrado y el gas natural?
2. Entre las aplicaciones de los compuestos orgánicos están la fabricación de polímeros. Indica composición y propiedades de cuatro de ellos (polietileno, policloruro de vinilo, paraldehído, baquelita).

Cuestión 3 Indica los tipos de reacción más importantes que presentan los alquenos. Describe ejemplos concretos de dichas reacciones nombrando las especies que intervienen.

Cuestión 4 Escribe y ajusta las reacciones del 2-buteno con los siguientes reactivos, y nombra los compuestos formados en cada caso:

1. $H_2(g)$ (en presencia de catalizador)
2. cloruro de hidrógeno.
3. $Cl_2(g)$.
4. agua (en medio ácido).

Cuestión 5 Escribe las reacciones que tienen lugar entre los siguientes reactivos, y nombra los compuestos formados en cada caso:

1. propano y oxígeno,
2. etanol con ácido sulfúrico concentrado,
3. etanol y ácido etanoico,
4. 2-propanol y permanganato potásico en medio ácido.

Cuestión 6 A y B son dos hidrocarburos de fórmula molecular C_6H_{12}. Con objeto de determinar su estructura, los oxidamos y comprobamos que el A origina butanona y ácido acético, mientras que B da lugar a ácido 3-metilbutanoico y un desprendimiento gaseoso de dióxido de carbono. Establezca la fórmula y el nombre IUPAC de A y B.

Cuestión 7 Las fórmulas empíricas orgánicas siguientes: C_2H_6O, C_3H_6O y C_4H_{10} corresponden en cada caso a dos compuestos orgánicos diferentes. Se desea saber:

1. la fórmula desarrollada de cada uno de los compuestos,
2. a qué grupo funcional pertenece cada uno de ellos, y
3. nombre cada uno de estos compuestos.

Cuestión 8

1. Escriba y nombre todos los alcoholes que tienen como fórmula empírica $C_4H_{10}O$.
2. Los alcoholes reaccionan con los ácidos orgánicos formando ésteres. Escriba las reacciones de esterificación correspondientes a los alcoholes del apartado anterior con el ácido acético (etanoico).
3. Nombre los ésteres formados.

Cuestión 9

1. Formule los siguientes compuestos: sulfato de sodio; óxido de aluminio; ácido hipoyodoso; 2-pentanol, etil-metil-amina.
2. Nombre los siguientes compuestos: NaH_2PO_4, PbO_2, $BeCl_2$, CH_3-CONH_2, $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$.

Cuestión 10 Complete las siguientes reacciones, nombrando los compuestos que intervienen:

1. $CH_2=CH_2$ + energía $\rightarrow$
2. $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow$
3. $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow$
4. $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow$
5. $CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow$

Cuestión 11 Completar y ajustar las siguientes reacciones y nombrar todos los compuestos que intervienen en cada una de estas:

1. $CH_3-COOH+NaOH \rightarrow$
2. $CH_3-CH_2I+NH_3 \rightarrow$
3. $CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow$
4. $CH_3-CH=CH_2+Br_2 \rightarrow$

Cuestión 12 Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los compuestos que intervienen: a) $CH_2=CH_2+HCl \rightarrow$, b) $CH_3-CH_2OH+HCOOH \rightarrow$, c) $CH_3-CH_2OH \overset{oxidante}{\rightarrow}$, d) $CH_3-CH_2OH+NaOH \rightarrow$ y e) $CH_3-CH_2OH \overset{calor}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{catalizador}$.

Cuestión 13

1. Nombra y formula, en su caso los siguientes compuestos:
   a) 4-5 dimetil-1-hexeno
   b) ácido 2-clro propanoico
   c) $C_6H_5-NH_2$
   d) CH_3-CH_2ONa
2. completa las siguientes reacciones orgánicas indicando el nombre de todos los compuestos que en ellas aparecen:

$$CH_3-CH=CH-CH_3+Cl_2 \rightarrow$$
$$CH_2=CH_2+CH_2=CH_2 \rightarrow$$
$$CH \equiv CH+HCl \rightarrow$$
$$CH_3-COOH+NaOH \rightarrow$$

Cuestión 14 Considerar el compuesto de fórmula molecular C_3H_6O:

1. indicar cuatro posibles fórmulas estructurales compatibles con la fórmula molecular dada y nombre sólo dos de los compuestos
2. la reducción de uno de los compuestos anteriores da lugar a un alcohol, mientras que su oxidación da lugar a un ácido. Formular y nombrar el compuesto reaccionante, así como el alcohol y el ácido formados.

Cuestión 15

1. Nombra o formula, en cada caso, los compuestos siguientes:

   a1) propilamina ; a2) butanoato de octilo; a3) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-CH_3$; a4) C_6H_5-OH.
2. Completa las siguientes reacciones orgánicas indicando el nombre de todos los compuestos que aparecen:

   b1) $CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow$

   b2) $HCOOH + CH_3OH \rightarrow$

   b3) $CH_3 - CH_2 - I + NH_3 \rightarrow$

   b4) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl + KOH(ac) \rightarrow$

Cuestión 16

1. Formula los siguientes compuestos orgánicos (0,2 cada uno): a1) 3,4-dimetilpentano, a2) 4-cloropentanal, a3) metilbenceno (tolueno), a4) etil propil éter, a5) etilmetilamina.
2. Nombra los siguientes compuestos orgánicos (0,2 cada uno): b1) $CH_3-CHCH_3-CHCH_3-HC=CH_2$, b2) $CH_3-CHCH_3-CHOH-CH_3$, b3) $CH_3-CHCH_3-CH_2-COOH$, b4) $CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_2-CH_3$, b5) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$.

Cuestión 17

1. Señala razonadamente entre los siguientes compuestos aquel que, por oxidación, da una cetona (1): a1) $CH_3-CH_2-HC=O$, a2) $CH_3-CH_2-COOCH_3$, a3) $CH_3-CH_2-CH_2OH$, a4) C_6H_5OH, a5) $CH_3CH(OH)-CH_2-CH_3$.
2. Discute razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a la reactividad de los alcoholes (1):
   a) los alcoholes tienen carácter ácido débil
   b) por deshidratación intramolecular dan alquenos en una reacción de eliminación,
   c) los alcoholes no pueden dar reacciones por sustitución
   d) los alcoholes primarios se oxidan fácilmente, pudiendo llegar a obtener un ácido del mismo número de átomos de carbono.
3. *a*) Formula cada uno de los productos orgánicos que aparecen en las siguientes reacciones:

   1) $CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{medioacido-H_2O} A \xrightarrow{+Br_2} B$

   2) $CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C \xrightarrow{+HBr} D \xrightarrow{+NH_3} E$

3) $CH \equiv CH \xrightarrow{+HBr} F \xrightarrow{+Br_2} G$ (1,4; 0,2 por producto identificado)

b) Nombra los compuestos orgánicos: A, B, C, E, F y G del esquema anterior.

(0,6; 0,1 por compuesto)

4. Formula o nombra, según corresponda: (0,2 por compuesto)

   a) Propanona ; b) 1,2,3 propanotriol ; c) Ácido butanoico ; d) Trióxido de azufre ; e) Pentaóxido de dinitrógeno; f) $CH_3 - CH(OH) - C \equiv C - CH_3$; g) $CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$; h) $NaClO$; i) O_3 ; j) H_3PO_4.

Cuestión 18 Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos. (0,2 cada uno)

a) 1,3-pentadiino; b) 3-metil-2-butanol; c) etanoato de propilo; d) ácido brómico; e) hidrogenocarbonato de plata; f) $CH_3 - NH - CH_2 - CH_3$;

$$\begin{array}{l} CH_3 \text{---} \mathrm{CH} \text{---} CO - CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_3 \end{array}$$

g)

$$\begin{array}{l} CH_3 \text{---} C = CH \text{---} CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_3 \end{array}$$

h)

i) $Ba(HS)_2$; j) $(NH_4)_2Cr_2O_7$

Cuestión 19 Completa las siguientes reacciones orgánicas indicando el nombre de todos los compuestos que en ellas aparecen. (0,4 cada apartado)

1. $CH_3 - CH_2Cl + NH_3 \rightarrow$
2. $CH_3 - CH_2 - CH_2Cl + KOH(ac) \rightarrow$
3. $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4(conc)}$
4. $CH_3 - CH = CH - CH_3 + HCl \rightarrow$
5. $HCOOH + CH_3 - CH_2 - CH_2OH \xrightarrow{H^+}$

Cuestión 20 Completa las siguientes reacciones y nombra los compuestos que intervienen en ellas. (0,4 cada apartado)

1. $CH \equiv C - CH_3 + HBr \rightarrow$
2. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_3 \xrightarrow{+H_2SO_4}$
3. $C_6H_5 - CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4\ +calor}$
4. $CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow$
5. $CH_3 - COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow$

Cuestión 21 Completa las siguientes reaccciones orgánicas indicando el nombre de todos los comppuestos que en ellas aparecen. (0,4 puntos cada apartado)

1. $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + H_2 \rightarrow$
2. $CH_3 - COO - CH_3 + H_2O \rightarrow$
3. $CH_3 - CH_2Cl + KOH(ac) \rightarrow$
4. $CH_3 - CH = CH - CH_3 + Cl_2 \rightarrow$
5. $n\ CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+catalizador+calor}$

Cuestión 22 Completa las siguientes reacciones indicando el nombre de todos los compuestos que aparecen (0,4 puntos por aparatado):

1. $CH_3 - C \equiv C - CH_3 + HCl \rightarrow$
2. $C_6H_5 - CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4+calor}$
3. $CH_3 - COOH \xrightarrow{+reductor\ (LiAlH_4}$
4. $CH_3 - CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow$
5. $CH_3 - CH_2OH + HCOOH \xrightarrow{+H^+}$

Cuestión 23 Formula o nombra, según corresponda: (0,2 puntos por compuesto)

1. etanoato de metilo
2. propanal
3. fenil metil éter
4. yodato de níquel (II)
5. perclorato de potasio
6. $CH_2CH - CHO$
7. $N(CH_3)_3$
8. N_2O
9. $NaHCO_3$
10. $AlPO_4$

Cuestión 24 Completa las siguientes reacciones y nombra los compuestos orgánicos que intervienen. (0,4 puntos cada una)

1. $CH_3 - CH = CH_2 + HCl \rightarrow$
2. $CH_3 - CH_2Br + KOH \rightarrow$
3. $C_6H_5 - OH + NaOH \rightarrow$
4. $CH_3 - COOH + NaOH \rightarrow$
5. $nCH_2 = CH_2 + catalizador \rightarrow$

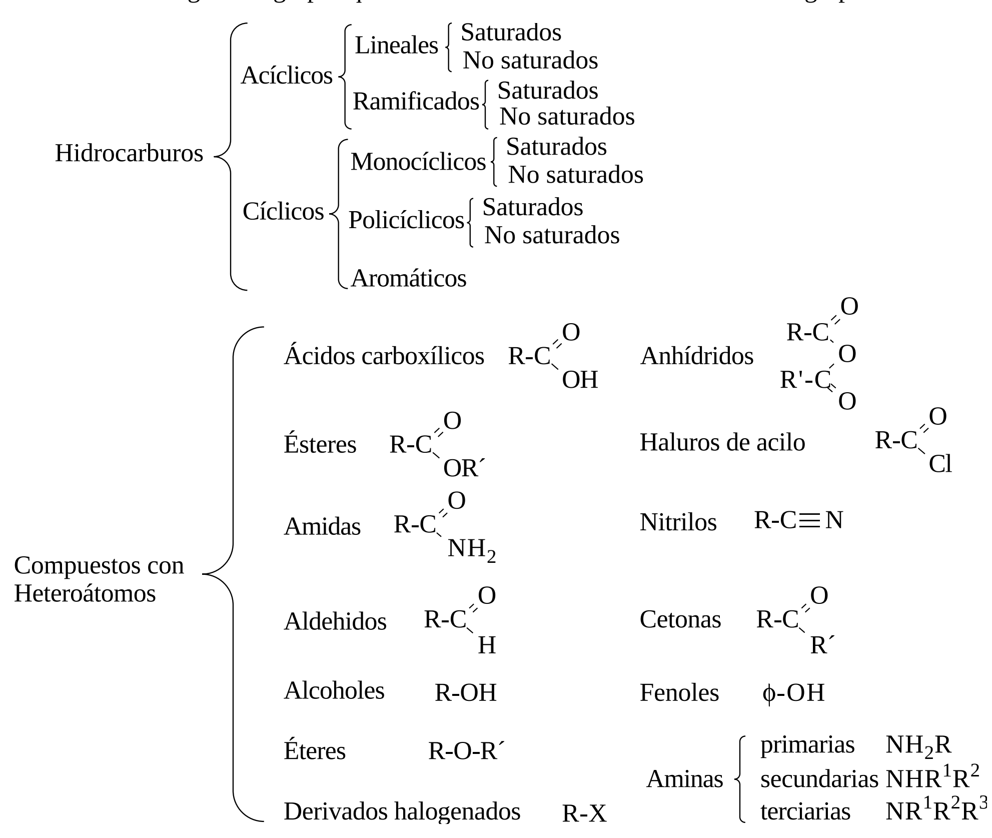
Cuestión 25 Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos. (0,2 puntos cada uno) a) 1-etil-3-metilbenceno; b) 2-metil-2-propanol; c) 2-metilpropanoato de etilo; d) hidrogenofosfato de calcio; e) sulfito sódico; f) $CuCN$; g) $Hg_2(NO_3)_2$; h) $ClCH = CH - CH_3$; i) $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$; j) $CH_3 - CH(CH_3) - CO - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$.

Apéndice A

NOMENCLATURA DE QUÍMICA ORGÁNICA

(Adaptado a las normas IUPAC 1979)

Dependiendo de los grupos funcionales presentes y, por tanto, de su reactividad, las sustancias orgánicas se clasifican dentro de grandes grupos que afectan al nombre de la sustancia. Estos grupos son:



1 Hidrocarburos acíclicos lineales saturados

Los nombres se forman con un término numérico (`penta`, `hexa`, etc), seguido de la terminación `-ano`. Los primeros hidrocarburos (`metano`, `etano`, `propano` y `butano`) son excepciones. (*Ver punto 7* en "Guía para nombrar un compuesto orgánico", página 23). Ejemplo: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ `pentano`.

Los radicales (producto de la pérdida de un hidrógeno) se nombran sustituyendo la terminación `–ano` por `–ilo` o por sólo `-il` cuando el radical es un sustituyente de una molécula.

CH_3- `radical metilo`; $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ `3-metilpentano`

2 Hidrocarburos acíclicos ramificados

El nombre se forma anteponiendo las denominaciones de las cadenas laterales sustituyentes (radicales) al nombre de la cadena más larga (cadena principal) que exista en la fórmula. Delante del nombre de la cadena lateral se coloca el número localizador correspondiente. La cadena principal se numera de forma que se asignen los localizadores más bajos a las cadenas laterales.

$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ `2-metilhexano` y no `5-metilhexano`

Si hay dos o más cadenas laterales diferentes, se citan en orden alfabético. La presencia de radicales

idénticos se indica mediante el prefijo multiplicador adecuado, `di-`, `tri-`, `tetra-`, `penta-`, `hexa-`, `hepta-`, `octa-`, `nona-`, `deca-`, `undeca-`, etc, o, en caso de que pueda haber confusión, `bis-`, `tris-`, `tetrakis-`, `pentakis-`, etc.

```
          H3C-H2C  CH3
                |    |
CH3-CH2-CH2-CH-C-CH3          4-etil-3,3-dimetilheptano
                     |
                    CH3
```

Ver en pág. 24 (*puntos 4* y *5*) las reglas completas para la elección y numeración de la cadena principal.

3 Hidrocarburos no saturados lineales

Se nombran reemplazando la terminación `-ano` por `-eno`, para los dobles enlaces, y por `-ino` para los triples enlaces.

CH_2=CH-CH_3 `propeno` HC≡CH `etino o acetileno`

Acetileno es un nombre vulgar o no sistemático. Ver en las páginas 23-30 la lista de nombres vulgares.

Si hay más de un doble o triple enlace, las terminaciones son `-adieno` (dos =), `-atrieno` (tres =), `–adiino` (dos ≡), `-atriino` (tres ≡), `-enino` (un = y un ≡), `-adienino` (dos = y un ≡), `-enodiino` (un = y dos ≡), etc.

CH_2=C=CH_2 `propadieno`

La cadena principal se elige según los siguientes criterios, aplicados en ese orden:

a) debe contener el mayor número de enlaces múltiples,
b) debe ser la más larga,
c) debe contener más dobles enlaces.

La cadena se numera de forma que los enlaces múltiples tengan los localizadores más bajos, con preferencia para los enlaces dobles.

CH_3-CH_2-CH=CH_2 `1-buteno` CH_2=CH-C≡CH `1-buten-3-ino`

Los radicales se nombran cambiando la terminación `-o` por `-ilo`. Los radicales se numeran con las mismas reglas que las cadenas principales, con la diferencia que el carbono 1 siempre es el que posee una valencia libre (*punto 5*, página 25).

CH≡C-CH_2- `2-propinilo` CH_3-CH=CH- `1-propenilo`

4 Hidrocarburos monocíclicos

Los no sustituidos, se nombran anteponiendo el prefijo `ciclo` al nombre del hidrocarburo correspondiente. Las insaturaciones se indican con las terminaciones `-eno` e `-ino`. La numeración sigue las mismas reglas que para los hidrocarburos lineales. Los radicales se nombran de forma similar a los de los hidrocarburos lineales.

`ciclobutano` `1,3-ciclopentadieno` `3-ciclopentenilo`

```
H2C—— CH2
 |      |
H2C—— CH2
```

5 Hidrocarburos aromáticos

Se caracterizan por la presencia de dobles enlaces conjugados. En la lista de nombres vulgares (página 29) se dan los nombres de los más característicos, así como de su sistema de numeración.

`benceno` `naftaleno`



Los anillos bencénicos disustituidos pueden nombrarse como `orto-`, `meta-` y `para-`, en vez de `1,2-`, `1,3-` y `1,4-`.

1,2-dimetilbenceno o *o*-dimetilbenceno o *o*-xileno

CH_3 CH_3

1,3-dimetilbenceno o *m*-dimetilbenceno o *m*-xileno

CH_3 CH_3

6 Hidrocarburos con parte cíclica y parte acíclica

Cuando en una molécula coexisten una parte cíclica y otra acíclica, se considera la parte lineal como sustituyente de la cíclica cuando sólo hay un ciclo con varias cadenas unidas a él, pero al revés cuando hay una cadena con varias cadenas laterales o ciclos unidos a ella.

1-butil-1,4,4-trimetilciclohexano

H_3C H_3C $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ CH_3

1,4-diciclohexil-2-metilbutano

$CH_2-CH-CH_2-CH_2$ CH_3

1-fenil-2,3-dimetil-1-hexeno

H_3C CH_3

$CH_3-CH_2-CH_2-HC-C=CH-$

Alternativamente, puede usarse el criterio de tamaño:

$-CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3$ 1–fenilhexadecano

7 Derivados halogenados

Los halógenos unidos a carbono se consideran sustituyentes de la cadena principal y se les nombra mediante el prefijo `fluoro-`, `cloro-`, `bromo-` o `yodo-`:

CH_3Cl clorometano CH_2Cl_2 diclorometano $CHCl_3$ triclorometano o cloroformo

Otra forma de nombrarlos es como haluros de alquilo (nomenclatura radicofuncional):

CH_3Cl cloruro de metilo

Cuando todos los átomos de hidrógeno (salvo los de los grupos funcionales) han sido sustituídos por átomos de un halógeno, se pueden emplear los prefijos `perfluoro–`, `percloro–`, etc.

$CF_3(CF_2)_3CF_3$ perfluoropentano

8 Compuestos con otros grupos funcionales

Como norma general, si hay varios grupos funcionales distintos, primero debe elegirse el grupo principal. El grupo principal es el primero que aparezca en la lista recogida en el *punto 1*, página 24 (primero ácidos y derivados, luego aldehidos, cetonas, alcoholes, etc.). El grupo principal fija la terminación del nombre (`–oico`, `-ol`, `-ona`, etc). Los demás grupos no principales se nombran como sustituyentes, colocando el prefijo adecuado.

La cadena principal debe contener el máximo número de grupos principales (*punto 4*, pág. 24). Su numeración se elige de forma que a éstos les correspondan los localizadores más bajos (*punto 5*, pág. 25).

$HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

Cadena principal: `heptano`.
Grupo principal: `-CO-` (cetona), sufijo `-ona`.
Otros grupos: `-OH` (alcohol), prefijo, `hidroxi-`.
Nombre: `7-hidroxi-2-heptanona`.

Este tipo de nomenclatura se llama sustitutiva y se basa en designar mediante un sufijo el grupo principal introducido en el hidrocarburo base que llamamos cadena principal. A veces se usan otras nomenclaturas como la radicofuncional en la que la palabra que designa el grupo funcional se asocia con los nombres de los radicales que designan el resto de la molécula. En esta nomenclatura, la molécula anterior se designaría:

`5-hidroxipentilmetilcetona`

9 Ácidos carboxílicos

La terminación para un ácido carboxílico cuando es el grupo principal es `-oico`; además se coloca la palabra `ácido` delante del nombre. Cuando no es el grupo principal y debe nombrarse como sustituyente, el prefijo es `carboxi-` para el grupo `-COOH`. Muchos ácidos tienen nombres vulgares (ver lista en página 30).

CH_2=CH-CH_2-COOH	ácido 3-butenoico

```
            HOOC
               |                   ácido 3-carboxi-hexanodioico
HOOC-CH2-CH2-CH-CH2-COOH

   H3C   HOOC  CH3
     |      |   |                  ácido 3-carboxi-2,5-dimetilhexanodioico
HOOC-CH-CH2-CH-CH-COOH
```

Una nomenclatura alternativa es la que utiliza la terminación `-carboxílico` en lugar de `-oico` para indicar la presencia de un grupo `-COOH` sustituyendo a un hidrógeno en la cadena. El nombre de los dos últimos compuestos en esta nomenclatura sería

`ácido 1,2,4-butanotricarboxílico` y `ácido 2,3,5-hexanotricarboxílico`.

Obsérvese que, a diferencia de cuando se usa la terminación `-oico`, cuando se usa la terminación `–carboxílico`, el carbono del grupo `-COOH` ***no*** se incluye en la cadena principal ya que la terminación `–carboxílico` le incluye.

10 Anhídridos

Se nombran como los ácidos de los que proceden sin más que cambiar la palabra `ácido` por `anhídrido`.

CH_3-CO-O-OC-CH_3	anhídrido etanoico o anhídrido acético
CH_3-CO-O-OC-CH_2-CH_3	anhídrido acético-propiónoico

11 Ésteres

Cuando son el grupo principal, se nombran como procedentes de un ácido por sustitución del hidrógeno ácido por un radical. Se nombran sustituyendo la terminación `–oico` del ácido por `-oato` y se completa el nombre con el del radical.

CH_3-COO-CH_2-CH_3	etanoato de etilo o acetato de etilo

Cuando no es el grupo principal, se nombra mediante el prefijo `Riloxicarbonil-`, donde R es la raiz del radical, para el grupo `-COOR`, o mediante el prefijo `(RC)oiloxi-` para el grupo `(RC)OO-`.

CH_3-COO-CH_2-CH_2-COOH	ácido 3-etanoiloxipropanoico
CH_3-OOC-CH_2-CH_2-COOH	ácido 3-metiloxicarbonilpropanoico

12 Haluros de acilo

Se usa normalmente la nomenclatura radicofuncional. Cuando son el grupo principal, se nombran como procedentes de un ácido por sustitución del hidroxilo por un haluro. Se nombran como `haluros` del radical `(RC)O-`, cuyo nombre es `(RC)oilo`.

CH_3-COCl	cloruro de etanoilo o cloruro de acetilo

El grupo `XOC–` se nombra como sustituyente con el prefijo `haloformil–`.

ClOC–CH_2-COOH	ácido (cloroformil)acético

13 Amidas

Cuando son el grupo principal, se nombran como procedentes de un ácido por sustitución del hidróxido por un grupo $–NH_2$. Se nombran sustituyendo la terminación `–ico` del ácido por `-amida` y se completa el nombre con el del radical. El prefijo para nombrar el grupo $-CONH_2$ cuando es un sustituyente es `carbamoil-`.

$(CH_3)_2-CH-CONH_2$ 2-metilpropanamida o 2-metilpropamida

$NH_2-OC-CH(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$ ácido 2-metil-3-carbamoilbutanoico

La sustitución de un hidrógeno unido al nitrógeno por un grupo R se indica mediante el prefijo correspondiente y el localizador `-N-`.

$CH_3-CO-NH-CH_3$ *N*-metilacetamida o *N*-metiletanamida

14 Nitrilos

La terminación para nombrar un nitrilo cuando es el grupo principal es `-nitrilo`. Cuando se consideran los compuestos `R-CN` como derivados de ácidos `R-COOH` que tienen nombres vulgares, su nombre se puede formar a partir del vulgar del ácido cambiando `-ico` por `-nitrilo`. El prefijo para nombrar el grupo `-CN` cuando es un sustituyente es `ciano-`.

CH_3-CN acetonitrilo o etanonitrilo $NC-CH_2-COO-CH_3$ 2-cianoetanoato de metilo

Alternativamente, puede usarse la nomenclatura radicofuncional:

CH_3-CN cianuro de metilo

15 Aldehidos

La terminación para nombrar un aldehido cuando es el grupo principal es `-al`. El prefijo para nombrar el grupo `-CHO` cuando es un sustituyente es `formil-`.

$OHC-CH_2-CHBr-CHO$ 2-bromobutanodial $OHC-CH_2-CH(CHO)-CH_2-CH_2-CHO$ 3-formilhexanodial

Una nomenclatura alternativa es la que utiliza la terminación `-carbaldehido` en lugar de `–al` para indicar la presencia de un grupo -CHO sustituyendo a un hidrógeno en la cadena. El nombre de los compuestos anteriores en esta nomenclatura sería

1-bromo-1,2-etanodicarbaldehido y 1,2,4-butanotricarbaldehido

16 Cetonas

La terminación para nombrar una cetona cuando es el grupo principal es `-ona`. El prefijo para nombrar el grupo `=O` cuando es un sustituyente es `oxo-`.

$CH_3-CO-CH_3$ propanona $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ 2-pentanona

$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CHO$ 4-oxohexanal

En la nomenclatura alternativa radicofuncional se usa la palabra `cetona`, anteponiendo como prefijos los nombres de los radicales unidos al grupo CO:

$CH_3-CO-CH_3$ dimetilcetona $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ metilpropilcetona

Cuando el grupo cetónico se encuentra unido a un anillo aromático, recibe el nombre genérico de fenona. Si el anillo es benceno, se nombran como procedentes de un ácido por sustitución del hidróxido por el grupo fenilo, sustituyendo `–ico` por `-fenona`.

$C_6H_5-CO-CH_3$ acetofenona o etanofenona

17 Alcoholes y fenoles

La terminación para nombrar un alcohol cuando es el grupo principal es `-ol`. El prefijo para nombrar el grupo `-OH` cuando es un sustituyente es `hidroxi-`.

CH_2=CH-CH_2OH	2-propen-1-ol
$HOCH_2$-CH_2-CH_2-COOH	ácido 4-hidroxibutanoico

Alternativamente se puede usar la nomenclatura radicofuncional:

CH_3OH	alcohol metílico

Cuando el grupo alcohol se encuentra unido a un anillo aromático, recibe el nombre genérico de fenol.

OH

fenol

18 Aminas

Cuando una amina primaria es el grupo principal, se nombra añadiendo el sufijo `-amina` al nombre de la cadena principal RH. Alternativamente, se puede nombrar precediendo la palabra `amina` con el nombre del radical R–. Esta segunda alternativa es preferible para compuestos sencillos.

CH_3NH_2 metanamina o metilamina

Cuando el grupo principal es una amina secundaria o terciaria *simétrica*, se nombra añadiendo al nombre del radical un prefijo `di–` o `tri–`, respectivamente.

$NH(CH_3)_2$	dimetilamina	$N(CH_3)_3$	trimetilamina

Cuando el grupo principal es una amina *asimétrica*, los sustituyentes del N que no pertenecen a la cadena principal, se nombran como prefijos usando *–N–* como localizador.

$CH_3CH_2CH_2NHCH_3$	*N*-metilpropilamina	$CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_2$	*N,N*-dimetilpropilamina

Cuando la amina no es el grupo principal, se usa el prefijo `amino-` para indicar el grupo $-NH_2$.

$CH_3NHCH_2CH_2COOH$ ácido 3–*N*-metilaminopropanoico

19 Éteres

Se suele emplear la nomenclatura radico-funcional:

CH_3-O-CH_3	éter dimetílico o dimetiléter
CH_3-O-CH_2-CH_3	éter etílico y metílico o etilmetiléter

20 Aniones y sus sales

Los aniones procedentes de la eliminación de un H^+ de un alcohol o fenol se nombran sustituyendo la terminación `–ol` por la terminación `–olato`:

CH_3-OH	metanol	CH_3-O^-	anión metanolato
C_6H_5-OH	fenol	C_6H_5-O^-	anión fenolato

Los aniones procedentes de la eliminación de un H^+ de un ácido se nombran sustituyendo la terminación `–ico` por la terminación `-ato`:

CH_3-COOH	ácido acético	CH_3-COO^-	anión acetato

Los aniones procedentes de la eliminación de un H^+ de un átomo de carbono se nombran añadiendo la terminación `–uro`:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3	butano	CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^-	butanuro

Las sales se nombran de la forma habitual:

CH_3-O^- Na^+	metanolato de sodio	CH_3-COO^- Na^+	acetato de sodio

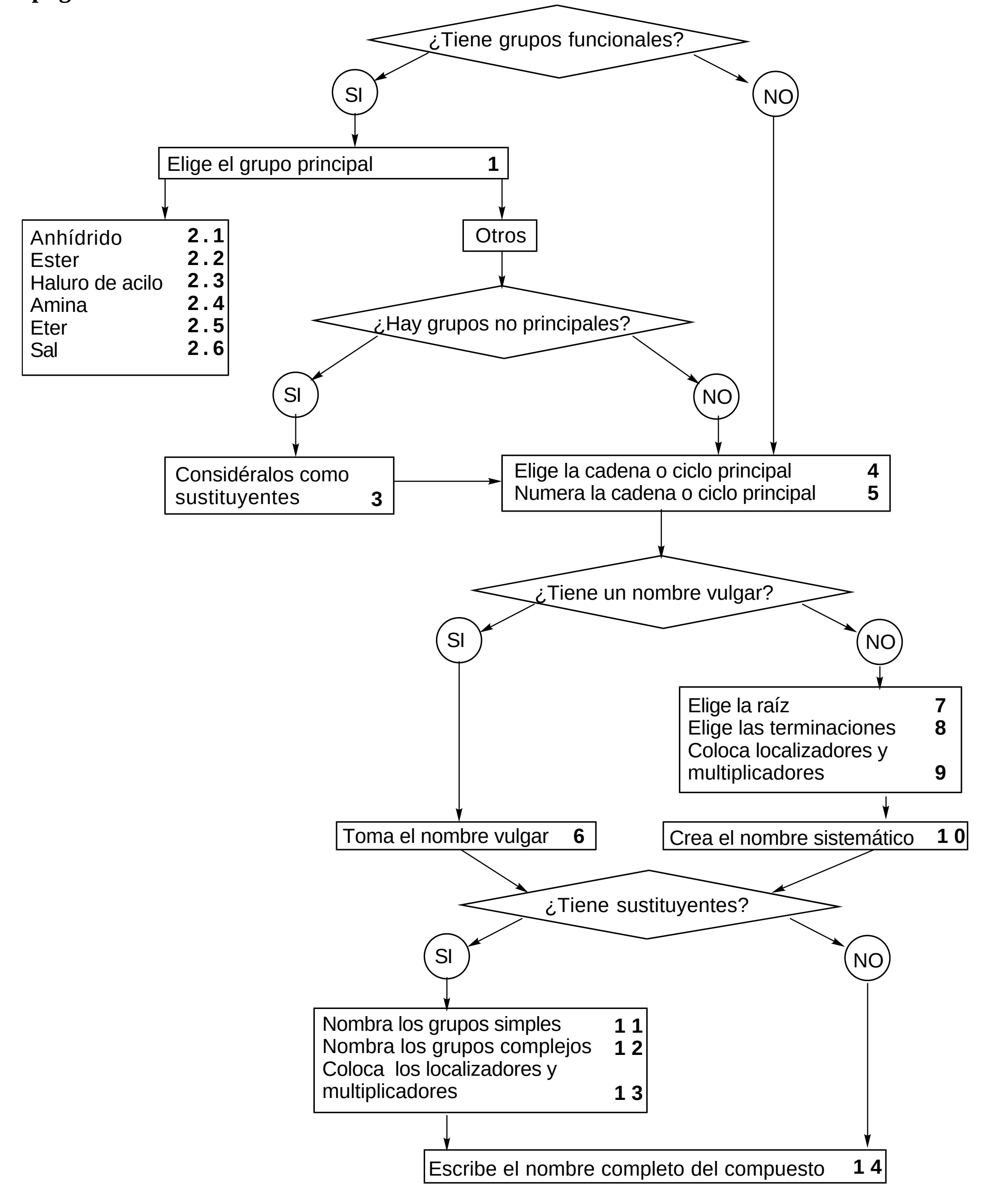
Bibliografía

1 W. R. Peterson, "Formulación y nomenclatura de química orgánica", Edunsa, Barcelona, 7ª edición, **1985**, 247 páginas, ISBN 84-85257-03-0.

2 IUPAC, "Nomenclatura de la química orgánica, secciones A, B, C, D, E, F y H", CSIC-RSEQ, Madrid, **1987**, 565 páginas, adaptación castellana del original inglés (normas 1979), preparada por E. Fernández Alvarez y F. Fariña Pérez, ISBN 84-00-06638-3.

GUÍA RÁPIDA PARA NOMBRAR UN COMPUESTO ORGÁNICO

Lo que sigue es una guía para la nomenclatura de compuestos orgánicos a partir de su fórmula. No abarca todos los casos posibles pero sí una mayoría. Se utiliza principalmente la nomenclatura de tipo sustitutivo. Para usar esta guía, escoge una fórmula cuyo nombre te plantee dudas, contesta las preguntas que se te formulan a continuación y haz las acciones que se te indican. Los números remiten al apartado correspondiente del texto, donde se especifica más extensamente la acción a realizar. **Esta guía es una ayuda para resolver los ejercicios propuestos, pero presupone que ya se conocen las herramientas básicas expuestas en las páginas anteriores.**



1.- Elige el(los) grupo(s) principal(es), que será(n) la(s) primera(s) que aparezca(n) en la siguiente lista:
- **ácidos y derivados**: R-COOH > R-CO-O-CO-R'> R-COOR' > R-COX > R-$CONH_2$
- **nitrilo**: R-CN
- **aldehidos y cetonas**: R-COH > R-CO-R'
- **alcoholes y otros**: R-OH > R-NH_2 > R-O-R'

Algunos grupos como los halógenos nunca se nombran como grupos funcionales, sólo como sustituyentes

2.- Si el grupo principal es uno de las siguientes, actúa de la forma expuesta:

1.- **anhídrido** [R-CO-O-CO-R']: escribe la palabra anhídrido, el nombre del ácido R-COOH (para conocer el nombre del ácido empieza el proceso desde el punto 1) y el nombre del ácido R'-COOH (si son distintos), ordenados alfabéticamente y separados por un guión. Ej.: CH_3CO-O-CO-CH_2-CH_3 anhídrido acético-propiónico.

2.- **éster** [R-COOR']: escribe el nombre del ácido R-COOH (para conocer el nombre del ácido empieza el proceso desde el punto 1), cambiando la terminación -ico por -ato, escribe la preposición de, y, finalmente, escribe el nombre del sustituyente R' (ver el punto 12 para nombrar sustituyentes) acabándolo en -o. Ej.: CH_3-$COOCH_3$ acetato de metilo.

3.- **haluro de acilo** [R-COX]: escribe el nombre del haluro (fluoruro, cloruro, etc), la preposición de y el nombre del sustituyente R-CO- (ver el punto 12 para nombrar sustituyentes) acabándolo en -o. Ej.: CH_3-COCl cloruro de etanoilo (o acetilo).

4.- **amina**: [RNH_2, RR'NH o RR'R"N]: Si R es la cadena principal, escribe, sin separación entre ellos, el nombre de los sustituyentes R' y R” (ver el punto 12 para nombrar sustituyentes) por orden alfabético y , en su caso, con el prefijo multiplicativo correspondiente, el nombre del radical R, y la palabra amina. Ej.: $(CH_3)_2(CH_3$-$CH_2)$N *N*-dimetiletilamina.

5.- **éter** [R-O-R'] : escribe la palabra éter seguida de los nombres de los sustituyentes R y R' (ver el punto 12 para nombrar sustituyentes) acabados en -o, ordenados alfabéticamente, y separados por la conjunción y. Ej.: CH_3-O-CH_2-CH_3 éter de etilo y metilo; CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3 éter dietílico.

6.- **sales** i) **derivadas de alcohol** [$RO^–M^+$]: escribe el nombre del alcohol o fenol R–OH (para conocer su nombre empieza el proceso desde el punto 1) sustituyendo la terminación -ol por –olato, más la preposición de, más el nombre del catión. Ej: CH_3ONa metanolato de sodio. ii) **derivadas de ácido** [$RCOO^–M^+$]: escribe el nombre del ácido R–COOH (para conocer su nombre empieza el proceso desde el punto 1) sustituyendo la terminación -ico por –ato, más la preposición de, más el nombre del catión. Ej: CH_3COONa acetato de sodio.

3.- Considera el resto de grupos no principales como sustituyentes y continúa en el punto siguiente (en el punto 12 se muestra cómo nombrar los sustituyentes). Como excepción, los grupos –NH– y –O–, pueden ser considerados como –CH_2–, anteponiendo al nombre así obtenido la partícula aza u oxa con el prefijo multiplicativo y el(los) localizador(es) correspondientes. Ej.: CH_3-O-CH_2-COOH puede ser nombrado como un derivado del ácido acético [CH_3-COOH] con un sustituyente metiloxi- [CH_3–O–] lo que da el nombre de ácido metiloxiacético; o bien una cadena CH_3-CH_2-CH_2-COOH, con el -CH_2- del carbono 3 sustituido por un -O- lo que da el nombre de ácido 3-oxabutírico.

4.- Escoge la cadena o ciclo principal de acuerdo a los siguientes criterios, aplicándolos por este orden:

1.- Debe contener el grupo principal el mayor número de veces.

2.- Cuando haya una parte cíclica y otra acíclica, la cadena o ciclo principal será la que tenga el mayor

número de sustituciones o, alternativamente, sea mayor.

3.- Debe contener el mayor número de dobles y triples enlaces considerados conjuntamente.
4.- Debe tener la mayor longitud.
5.- Debe contener el mayor número de dobles enlaces.
6.- Debe tener los localizadores más bajos posibles para los grupos principales (ver 5 para saber cómo se numera la cadena). Ordénalos de menor a mayor, para cada caso posible, y compara el número resultante. P.ej: 1,1,3,5 antes de 1,1,4,5.
7.- Debe tener los localizadores más bajos posibles para los enlaces múltiples.
8.- Debe tener los localizadores más bajos para los enlaces dobles.
9.- Debe tener el mayor número de sustituyentes citados como prefijos.
10.- Debe tener los localizadores más bajos posibles para los sustituyentes citados como prefijos.
11.- Debe tener el mayor número de veces el sustituyente que haya de citarse en primer lugar en orden alfabético.
12.- Debe tener los localizadores más bajos posibles para los sustituyentes que se citan en primer lugar en orden alfabético.

5.- Numera la cadena o ciclo principal de acuerdo a los siguientes criterios:

1.- Algunos tipos de compuestos, como los anillos bencénicos condensados tienen un sistema especial de numeración (página 29).
2.- (Sólo para radicales) El carbono que presenta la valencia libre debe tener el localizador más bajo posible (generalmente el número 1).
3.- Los grupos principales deben tener el conjunto de localizadores más bajo.
4.- Las insaturaciones (con preferencia de los dobles enlaces sobre los triples) deben tener el conjunto de localizadores más bajo.
5.- Los sustituyentes deben tener el conjunto de localizadores más bajo.
6.- Los sustituyentes, ordenados alfabéticamente, deben tener el conjunto de localizadores más bajo.

6.- Si la cadena principal tiene un nombre no sistemático (ver lista de nombres vulgares en páginas 28–30), puede tomarse éste, saltando las etapas 7 a 10. Los derivados de ácido (amidas, etc) y los nitrilos pueden coger la raíz del nombre vulgar del ácido, sustituyendo la terminación `-ico` por `-amida`, `-nitrilo`, etc. P.ej. CH_3–CN `etanonitrilo` o `acetonitrilo`; CH_3–$CONH_2$ `etanamida` o `acetamida`.

7.- Cuenta el número de carbonos de la cadena principal y asigna la raíz del nombre correspondiente, de acuerdo a la siguiente tabla (no olvides poner, en su caso, la palabra `ciclo` delante de la raíz):

UNIDADES	DECENAS	CENTENAS	EXCEPCIONES
hen	deca	hecta	met (1)
do	(i)cosa	dicta	et (2)
tri	triaconta	tricta	prop (3)
tetra	tetraconta	tetracta	but (4)
penta	pentaconta	pentacta	undec (11)
hexa	hexaconta	hexacta	
hepta	heptaconta	heptacta	
octa	octaconta	octacta	
nona	nonaconta	nonacta	

lo que da lugar a las siguientes raíces para los números de átomos de carbono especificados:

1	met	15	pentadec	29	nonacos
2	et	16	hexadec	30	triacont
3	prop	17	heptadec	31	hentriacont
4	but	18	octadec	32	dotriacont
5	pent	19	nonadec	33	tritriacont
6	hex	20	icos	40	tetracont
7	hept	21	henicos	50	pentacont
8	oct	22	docos	60	hexacont
9	non	23	tricos	70	heptacont
10	dec	24	tetracos	80	octacont
11	undec	25	pentacos	90	nonacont
12	dodec	26	hexacos	100	hect
13	tridec	27	heptacos	132	dotriacontahect
14	tetradec	28	octacos	456	hexapentacontatetract

Ej.: $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$: se asignará la raíz prop
$CH_2OH-CH_2-CH=CH_2-CH_3$: se asignará la raíz pent

8.- Selecciona las terminaciones adecuadas de la siguiente lista:
1.- -eno si hay dobles enlaces
2.- -ino si hay triples enlaces
3.- -ano si no hay dobles ni triples enlaces
4.- La terminación de el(los) grupo(es) principal(es):

R-COOH	-oico	R-CONH$_2$	-amida	R-CN	-nitrilo
R-COH	-al	R-CO-R'	-ona	R-OH	-ol

Ej.: $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$: se seleccionarán las terminaciones -ano y -ol
$CH_2OH-CH_2-CH=CH_2-CH_3$: se seleccionarán las terminaciones -eno y -ol

9.- Coloca los localizadores correspondientes delante de cada terminación, separados por comas y entre guiones (p.ej -1,3,5-) seguidos del prefijo numeral adecuado (di,tri,etc).
Ej.: $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ -1,2,3-triol
$CH_2OH-CH_2-CH=CH_2-CH_3$ -3-eno y -1-ol

10.- Adiciona a la raiz obtenida en 7, las terminaciones obtenidas en 8 y 9, escribiendo todo junto sin dejar espacios. Ten en cuenta que:
1.- Los localizadores de la primera terminación se colocan delante de la raíz.
Ej.: $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ 1,2,3-propanotriol y no propano-1,2,3-triol.
$CH_2OH-CH_2-CH=COH-CH_3$ 3-penteno-1-ol y no pent-3-eno-1-ol.
2.- La -a terminal de los afijos multiplicadores se elide cuando va seguida de un prefijo o terminación que empieza por a–, o o-.
Ej.: tetramina y no tetr*a*amina
La vocal terminal de los nombres de los compuestos fundamentales se elide cuando va seguida de una terminación que empieza por a–, i-, o- o u-.
Ej.: 3-penten-1-ol en lugar de 3-pent*e*n*o*-1-ol.

11.- Nombra los sustituyentes simples de la cadena principal:

F	fluoro-	-COOH	carboxi-	-CHO	formil-	$-NH_2$	amino-
Br	bromo-	$-CONH_2$	carbamoil-	=O	oxo-	-NH-	imino-
Cl	cloro-	-CN	ciano-	-OH	hidroxi-	>N-	nitrilo-
I	yodo-	-COX	haloformil-	-O-	oxi-		

Ej.:
```
 H3C-O  OH
     |  |
HOOC-CH-CH-CH2-CH2-COOH
```
el grupo -OH se llama hidroxi.

12.- Nombra los sustituyentes complejos, de acuerdo a las siguientes reglas:

1.- Selecciona el tipo de sustituyente, comparándolo con la siguiente lista:

R-	-il	-COOR	-iloxicarbonil	R(C)ONH-	-amido
R-O-	-iloxi	R(C)O-	-oil	R(C)OO-	-oiloxi

Ej.:
```
 H3C-O  OH
     |  |
HOOC-CH-CH-CH2-CH2-COOH
```
contiene un sustituyente R-O-.

2.- Nombra el grupo R-, tratándolo como si fuera un compuesto R-H, y teniendo en cuenta que el grupo principal será siempre el carbono con la valencia libre, por lo que este será numerado como el número 1 y el resto de grupos serán considerados como sustituyentes.

En el ejemplo: CH_3- viene de CH_4 (metano)

3.- El nombre del sustituyente se obtiene cambiando la terminación -ano o, si acaba en -eno o -ino, sólo la -o, por las terminaciones señaladas en 12.1.

En el ejemplo: CH_3O- se llama metiloxi-.

Otros ejemplos:

CH_3-	metil-	$-COOCH_3$	metiloxicarbonil-	CH_3CONH-	etanamido-
CH_3-O-	metiloxi-	CH_3CO-	etanoil-	CH_3COO-	etanoiloxi-

13.- Coloca delante del nombre de cada sustituyente, los localizadores correspondientes separados por comas y entre guiones (p.ej. -2,5,6-), seguidos del prefijo numeral correspondiente (di, tri, tetra, o bis, tris, tetraquis, si puede haber confusión). En el ejemplo: -3-hidroxi y -2-metiloxi

14.- Coloca los nombres de los sustituyentes, ordenados alfabéticamente, delante del nombre obtenido en 10. Los sustituyentes que, por su complejidad, puedan dar lugar a confusión, se colocan entre paréntesis. Si el compuesto es un ácido, coloca la palabra ácido delante del nombre obtenido.

Ej.:
```
 H3C-O  OH
     |  |
HOOC-CH-CH-CH2-CH2-COOH
```
ácido 3-hidroxi-2-metiloxihexanodioico.

ALGUNOS NOMBRES ORGÁNICOS VULGARES

HIDROCARBUROS ACÍCLICOS SATURADOS

CH_4	metano	CH_3 CH_3-C-CH_3 CH_3	neopentano*
CH_3-CH_3	etano		
CH_3-CH_2-CH_3	propano	CH_3 CH-CH_2-CH_3 CH_3	isopentano*
CH_3-CH_2-CH_2-CH_3	butano		
CH_3 CH-CH_3 CH_3	isobutano*	CH_3 CH-CH_2-CH_2-CH_3 CH_3	isohexano*

RADICALES UNIVALENTES DE HIDROCARBUROS ACÍCLICOS SATURADOS

CH_3 $CH-$ CH_3	isopropilo*	CH_3 CH-CH_2-CH_2- CH_3	isopentilo*
CH_3 CH-CH_2- CH_3	isobutilo*	CH_3 CH_3-C-CH_2- CH_3	neopentilo*
CH_3-CH_2 $CH-$ CH_3	*sec*-butilo*	CH_3 CH_3-CH_2-C- CH_3	*terc*-pentilo*
CH_3 CH_3-C- CH_3	*terc*-butilo*	CH_3 CH-CH_2-CH_2-CH_2- CH_3	isohexilo*

HIDROCARBUROS ACÍCLICOS INSATURADOS

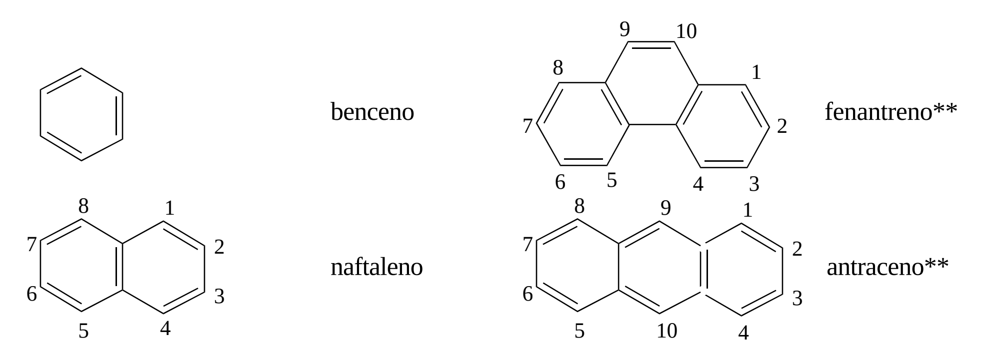
$CH_2=CH_2$	etileno	$CH\equiv CH$	acetileno
$CH_2=C=CH_2$	aleno		
CH_3 $CH_2=CH-C=CH_2$	isopreno*		

RADICALES UNIVALENTES DE HIDROCARBUROS ACÍCLICOS INSATURADOS

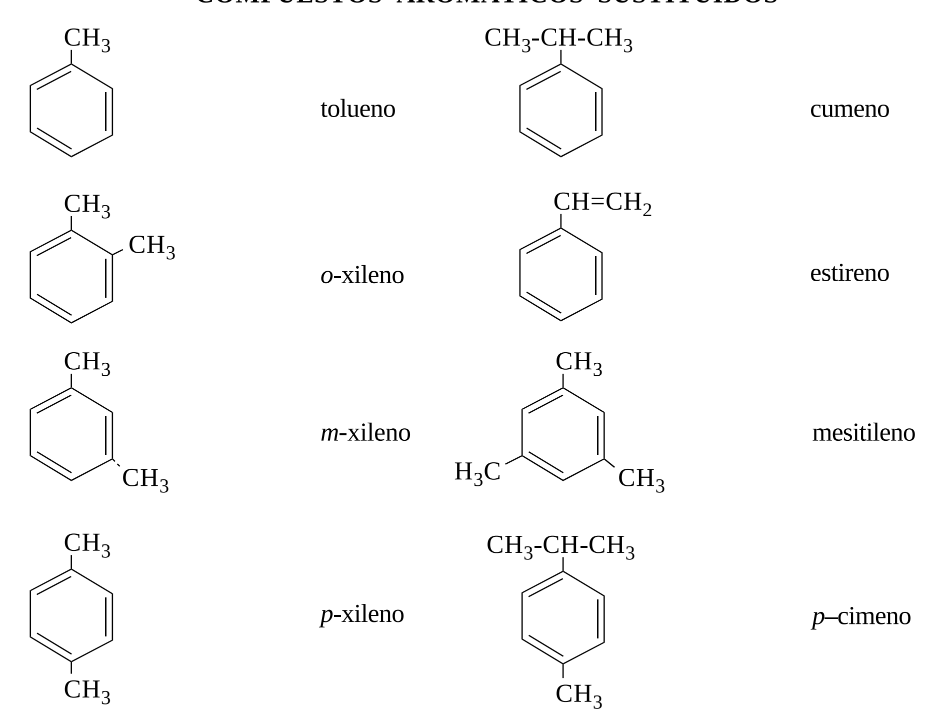
$CH_2=CH-$	vinilo	CH_3 $CH_2=C-$	isopropenilo*
$CH_2=CH-CH_2-$	alilo		

* Estos nombres sólo deben emplearse para los hidrocarburos o radicales sin sustituyentes

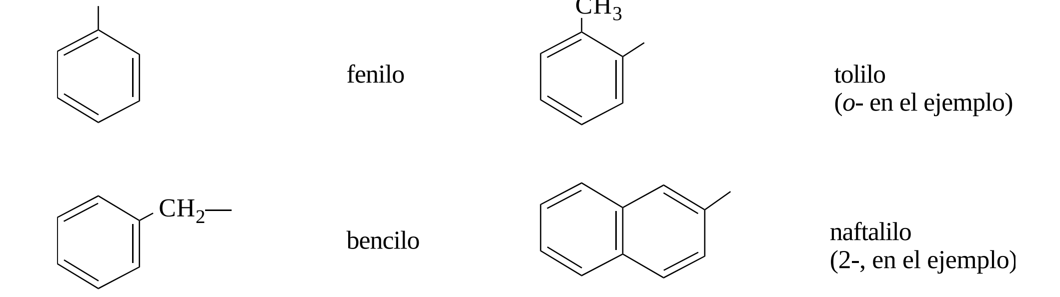
COMPUESTOS AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS



COMPUESTOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS



RADICALES UNIVALENTES COMPUESTOS AROMÁTICOS



** La numeración de estos ciclos no es sistemática

DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS

CHF_3	fluoroformo	$CHBr_3$	bromoformo
$CHCl_3$	cloroformo	CHI_3	yodoformo

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

HCOOH	ácido fórmico	HOOC-COOH	ácido oxálico
CH_3-COOH	ácido acético	HOOC-CH_2-COOH	ácido malónico
CH_3-CH_2-COOH	ácido propiónico	HOOC-CH_2-CH_2-COOH	ácido succínico
CH_3-CH_2-CH_2-COOH	ácido butírico	HOOC-$(CH_2)_3$-COOH	ácido glutárico
H, H, HOOC, COOH	ácido maléico	HOOC, H, H, COOH	ácido fumárico
COOH	ácido benzoico	COOH, COOH	ácido ftálico

ALDEHIDOS Y CETONAS

HCHO	formaldehido*	CH_3-CO-CH_3	acetona
CH_3-CHO	acetaldehido*	CH_3-CH_2-CHO	propionaldehido*
C_6H_5-CHO	benzaldehido*	CH_3-CH_2-CH_2-CHO	butiraldehido*

* Estos nombres proceden del nombre vulgar del respectivo ácido, cambiando “ácido —oico” por “—aldehido”

ALCOHOLES Y FENOLES

CH_2OH	alcohol bencílico	OH	fenol
CH_3, CH_3—C—OH, CH_3	alcohol *terc*-butílico	OH	2–naftol
$HOCH_2$–CH_2OH	etilenglicol	$HOCH_2$–CH(OH)–CH_2OH	glicerol
CH_3–CH(OH)–CH_2OH	propilenglicol		

ÉTERES

C_6H_5-O-CH_3	anisol

Fundamental Physical Constants — Frequently used constants

Quantity	Symbol	Value	Unit	Relative std. uncert. u_r
speed of light in vacuum	c, c_0	299 792 458	m s^{-1}	(exact)
magnetic constant	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	N A^{-2}	
		$= 12.566\,370\,614... \times 10^{-7}$	N A^{-2}	(exact)
electric constant $1/\mu_0 c^2$	ϵ_0	$8.854\,187\,817... \times 10^{-12}$	F m^{-1}	(exact)
Newtonian constant of gravitation	G	$6.674\,28(67) \times 10^{-11}$	m^3 kg^{-1} s^{-2}	1.0×10^{-4}
Planck constant	h	$6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}$	J s	5.0×10^{-8}
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\,571\,628(53) \times 10^{-34}$	J s	5.0×10^{-8}
elementary charge	e	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$	C	2.5×10^{-8}
magnetic flux quantum $h/2e$	Φ_0	$2.067\,833\,667(52) \times 10^{-15}$	Wb	2.5×10^{-8}
conductance quantum $2e^2/h$	G_0	$7.748\,091\,7004(53) \times 10^{-5}$	S	6.8×10^{-10}
electron mass	m_e	$9.109\,382\,15(45) \times 10^{-31}$	kg	5.0×10^{-8}
proton mass	m_p	$1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$	kg	5.0×10^{-8}
proton-electron mass ratio	m_p/m_e	1836.152 672 47(80)		4.3×10^{-10}
fine-structure constant $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	α	$7.297\,352\,5376(50) \times 10^{-3}$		6.8×10^{-10}
inverse fine-structure constant	α^{-1}	137.035 999 679(94)		6.8×10^{-10}
Rydberg constant $\alpha^2 m_e c/2h$	R_∞	10 973 731.568 527(73)	m^{-1}	6.6×10^{-12}
Avogadro constant	N_A, L	$6.022\,141\,79(30) \times 10^{23}$	mol^{-1}	5.0×10^{-8}
Faraday constant $N_A e$	F	96 485.3399(24)	C mol^{-1}	2.5×10^{-8}
molar gas constant	R	8.314 472(15)	J mol^{-1} K^{-1}	1.7×10^{-6}
Boltzmann constant R/N_A	k	$1.380\,6504(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}	1.7×10^{-6}
Stefan-Boltzmann constant $(\pi^2/60)k^4/\hbar^3c^2$	σ	$5.670\,400(40) \times 10^{-8}$	W m^{-2} K^{-4}	7.0×10^{-6}
Non-SI units accepted for use with the SI				
electron volt: (e/C) J	eV	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$	J	2.5×10^{-8}
(unified) atomic mass unit 1 u $= m_u = \frac{1}{12}m(^{12}\mathrm{C})$ $= 10^{-3}$ kg mol$^{-1}/N_A$	u	$1.660\,538\,782(83) \times 10^{-27}$	kg	5.0×10^{-8}